

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1931-1932. — N° 213

MÉTHODES

DE

DOSAGE DE PETITES QUANTITÉS DE MERCURE

APPLICATION A L'ANALYSE TOXICOLOGIQUE

(Travail du Laboratoire de Pharmacie)

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Mention " PHARMACIE "

présentée et soutenue publiquement le Lundi 14 décembre 1931

PAR

Marcel-Louis-Marie JEAN

PHARMACIEN CHIMISTE DE LA MARINE
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

LAURÉAT DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

Né à CHERBOURG (Manche), le 11 août 1906.

Examineurs de la Thèse	}	MM. GOLSE, professeur.....	Président.
		DUPOUY, professeur.....	Juges.
		LABAT, professeur.....	
		VITTE, agrégé.....	

BORDEAUX
IMPRIMERIE DE L'ACADÉMIE ET DES FACULTÉS
Y. CADORET
3, PLACE SAINT-CHRISTOLY, 3

1931



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548422_0099

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1931-1932. — N° 213

MÉTHODES

DE

DOSAGE DE PETITES QUANTITÉS DE MERCURE

APPLICATION A L'ANALYSE TOXICOLOGIQUE

(Travail du Laboratoire de Pharmacie)

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Mention " PHARMACIE "

présentée et soutenue publiquement le Lundi 14 décembre 1931

PAR

Marcel-Louis-Marie JEAN

PHARMACIEN CHIMISTE DE LA MARINE
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

LAURÉAT DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

Né à CHERBOURG (Manche), le 11 août 1906.

Examineurs de la Thèse	{	MM. GOLSE, professeur.....	{	Président.
		DUPOUY, professeur		Juges.
		LABAT, professeur.....		
		VITTE, agrégé		

BORDEAUX
IMPRIMERIE DE L'ACADÉMIE ET DES FACULTÉS

Y. CADORET
3, PLACE SAINT-CHRISTOLY, 3

1931

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

M. SIGALAS. Doyen.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. POUSSON, MOURE, PRINCETEAU, W. DUBREUILH, RIVIÈRE,
BARTHE, LE DANTEC, DENIGÈS, AUCHÉ.

PROFESSEURS

	MM.		MM.
Clinique médicale.....	MAURIAC.	Zoologie et parasitologie.....	MANDOUL.
id.....	CASSAET.	Médecine expérimentale.....	DUPÉRIÉ.
Clinique chirurgicale.....	CHAVANNAZ.	Clinique ophtalmologique.....	TEULIÈRES.
id.....	BÉGOUIN.	Clinique chirurg. infantile et orthopédie.....	ROCHER.
Pathologie et thérapeutiques générales.....	CARLES.	Clinique gynécologique.....	GUYOT.
Clinique d'accouchements.....	ANDÉRODIAS.	Clinique méd. des maladies des enfants.....	CRUCHET.
Anatomie pathol. et microscopie clinique.....	SABRAZÈS.	Chimie biologique et médicale.....	DELAUNAY.
Anatomie.....	VILLEMEN.	Physique médicale et pharmaceutique.....	SIGALAS.
Anatomie générale et histologie.....	G. DUBREUIL.	Médec. coloniale et clin. des mal. exotiques.....	BONNIN.
Physiologie.....	PACHON.	Clinique des malad. cutanées et syphilitiques.....	PETGES.
Hygiène.....	LEURET.	Clinique des maladies des voies urinaires.....	DUVERGEY.
Médecine légale et déontologie.....	LANDE.	Clinique des malad. nerveuses et mentales.....	ABADIE.
Electroradiologie et clin. d'électricité médic.....	RÉCHOU.	Clinique d'oto-rhino-laryngologie.....	PORTMANN.
Chimie.....	CHELLE.	Toxicologie et hygiène appliquée.....	LABAT.
Botanique et matière médicale.....	BEILLE.	Hydrologie thérapeutique et climatologie.....	SELLIER.
Pharmacie.....	DUPOUY.		

MM. MICHELEAU (Médecine générale). MURATET (Anatomie pathologique). GOLSE (Pharmacie).
LACOSTE (Histologie).

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.		MM.
Anatomie.....	DUBECQ.	Chirurgie générale.....	PAPIN.
id.....	DUFOUR.	id.....	JEANNENEY.
Physiologie.....	FABRE.	id.....	GARRIER.
Parasitologie et sciences naturelles.....	R. SIGALAS.	id.....	LOUBAT.
Médecine générale.....	GREYX.	Obstétrique.....	PERY.
id.....	AUBERTIN.	id.....	RIVIÈRE.
id.....	DAMADE.	Ophtalmologie.....	BEAUVIEUX.
id.....	PIÉCHAUD.	Dermatologie et syphiligraphie.....	JOULIA.
id.....	DELMAS-MARSALET.	Chimie générale pharmaceut. et toxicologie.....	VITTE.
Maladies mentales.....	PERRENS.		

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.		MM.
Clinique dentaire.....	CAVALIÉ.	Puériculture.....	FAUGÈRE.
Médecine opératoire.....	PAPIN.	Démonstrations et préparations pharmac.....	GOLSE.
Accouchements.....	RIVIÈRE.	Zoologie et parasitologie.....	R. SIGALAS.
Ophtalmologie.....	CABANNES.		

Orthopédie chez l'adulte, pour les accidentés du travail, les mutilés de guerre et les infirmes. MM. N.
Cours complémentaire annexe. — Prothèse et rééducation professionnelle..... GOURDON

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.



A MON PERE, A MA MERE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DUPOUY

*Professeur de Pharmacie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie
de Bordeaux,
Chevalier de la Légion d'honneur,
Officier de l'Instruction publique.*

A MON PRESIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GOLSE

*Pharmacien des Hôpitaux,
Officier de l'Instruction publique.*

MÉTHODES

DE

DOSAGE DE PETITES QUANTITÉS DE MERCURE

Application à l'analyse toxicologique.

INTRODUCTION

Les méthodes de dosage du mercure, le plus couramment utilisées dans la pratique, ne permettent guère le titrage de ce métal à des doses inférieures au centigramme.

Les unes, gravimétriques, dosent le mercure, soit à l'état métallique, soit encore à l'état de combinaisons : chlorure de mercure-I, sulfure de mercure. La séparation du mercure à l'état métallique est généralement obtenue ou bien au moyen des réducteurs, ou bien à l'aide de métaux avec lesquels il est susceptible de former des amalgames, ou encore par électrolyse, procédé plus particulièrement usité dans les dosages toxicologiques ou industriels.

Quant aux méthodes volumétriques, les plus fréquemment employées sont : celle de Namias [1], mise au point par Laborde [2], basée sur la réduction des sels de mercure-II au moyen d'une liqueur titrée de chlorure d'étain-II; celle de Personne [3], modifiée par Denigès [4], et qui consiste dans le titrage d'un sel de mercure-II au moyen d'une liqueur titrée d'iodure de potassium; enfin la méthode cyano-argentico-hydrargyrimétrique de Denigès [5]. Cette méthode, rendue très générale par l'auteur, est basée sur la formation de cyanure mercurico-potassique, qui prend naissance

lorsqu'on fait agir en excès, sur un sel de mercure-II, une solution titrée de cyanure de potassium; la dose de mercure existant dans la prise d'essai est évaluée en fonction de la quantité de liqueur cyanurée entrée en combinaison, quantité que l'on déduit en titrant l'excès de cyanure alcalin au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent. Denigès l'a étendue à la détermination de faibles doses de mercure variant du milligramme au centigramme [6]. Elle est d'ailleurs la seule applicable, au cas du titrage volumétrique précis de doses de mercure de cet ordre; toutefois, elle oblige le chimiste à opérer sur une prise d'essai de volume réduit, ne dépassant pas 20 cc.

Dans ce travail, j'ai entrepris de doser le mercure en quantités d'ordre inférieur au milligramme, et j'ai envisagé le cas particulier dans lequel ces quantités se trouvent diluées dans des prises d'essai d'assez grand volume.

Cette circonstance rend indispensable une concentration préalable du métal sous un volume réduit. On l'effectue couramment en analyse toxicologique, en séparant le mercure par électrolyse et en dissolvant le métal déposé à la cathode dans un volume convenable de liquide. Il m'a paru intéressant d'avoir recours, pour cette concentration, à l'action de réactifs couramment employés dans les laboratoires, notamment d'agents réducteurs qui permettent, comme l'électrolyse, d'isoler le mercure à l'état métallique.

J'ai pris comme type la méthode classique de Rupp et Lehmann [7] applicable aux sels de mercure-II, et qui comporte : 1° leur réduction à l'aide du formol en milieu alcalin; 2° la dissolution du mercure réduit dans une solution titrée d'iode, et son titrage en fonction de la quantité d'iode nécessaire à sa transformation en iodure de mercure-II. En précisant certains détails de cette méthode, particulièrement en ce qui concerne la réduction des sels de mercure, j'ai pu en accroître notablement la sensibilité. En effet, la facilité avec laquelle s'apprécie le terme des dosages iodométriques se prête à des déterminations exactes au moyen de solutions

titrées N/50 et même N/100; or, les quantités de mercure mesurées par 1 cc. de ces solutions dans la méthode dont il s'agit ne sont respectivement que de 0 g. 002 et 0 g. 001.

Mais la sensibilité de la méthode de Rupp et Lehmann peut être largement dépassée si, au lieu de doser directement l'iode que fixe le mercure en passant à l'état d'iodure, on procède au dosage de ce composé en amenant l'iode qu'il tient en combinaison à l'état d'iodate, puis en mesurant par iodométrie le pouvoir oxydant de celui-ci.

C'est sur ce principe que j'ai établi une méthode très sensible qui, combinée avec la séparation du mercure sous l'influence des réducteurs, permet d'effectuer le dosage rigoureux de très faibles quantités de métal, même en solutions très diluées.

Les méthodes étudiées trouvent leur utilité en analyse toxicologique. Celle-ci porte il est vrai, dans bien des cas, sur des concentrations en mercure qui mettent le chimiste dans l'obligation d'évaluer des traces seulement de ce métal. Une méthode diaphanométrique, que j'ai étudiée avec M. Golse, convient précisément à ce cas, pour lequel les méthodes volumétriques sont dépourvues de la sensibilité nécessaire.

Le but de ce travail est donc de rendre possible le dosage de petites quantités de mercure à partir d'une limite de concentration inférieure que je me suis efforcé d'abaisser le plus possible.

Si je me suis systématiquement adressé à l'action d'un réducteur pour isoler le mercure, ce qui simplifie beaucoup sa séparation, il va sans dire que les méthodes dosimétriques que j'ai étudiées trouvent leur emploi pour un dépôt de mercure obtenu à la cathode, lorsqu'on s'adresse aux procédés de séparation électrolytique.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DE LA REDUCTION DES SELS DE MERCURE APPLICATION AU DOSAGE DE PETITES QUANTITES DE CE METAL

Généralités.

Le mercure, comme quelques autres métaux, en particulier l'argent, le cuivre, le bismuth, l'or, peut être séparé de ses sels par un certain nombre de réducteurs, parmi lesquels les uns agissent en milieu alcalin; tels sont le formol, l'eau oxygénée, le chlorhydrate d'hydroxylamine, l'hydrazine; les autres en milieu acide, tels sont le chlorure d'étain-II, l'acide hypophosphoreux, les hydrosulfites, l'hydrogène naissant.

Le formol a été employé comme réducteur dans la technique de Rupp et Lehmann [7] de dosage de mercure : la prise d'essai renfermant le sel de mercure-II est additionnée d'un excès d'iodure de potassium. Le mercure est précipité à l'état métallique au moyen d'un excès d'alcali et de formol; on dose le métal précipité en le transformant en iodure mercurique au moyen d'une solution titrée d'iode, dont l'excès est déterminé à l'aide d'une liqueur titrée de thiosulfate de sodium.

L'addition au sel de mercure-II d'iodure de potassium en excès a pour but de faire passer le mercure à doser à l'état d'iodure mercurico-potassique et d'éviter ainsi la précipitation du mercure par l'alcali sous forme d'oxyde jaune de mercure. On peut toutefois, ainsi que l'a montré Adanti [8], précipiter le mercure de son sel en additionnant la prise

d'essai de formol, puis de lessive d'hydroxyde de sodium; le mercure est ainsi précipité à l'état métallique, l'oxyde de mercure-II formé transitoirement étant immédiatement réduit.

Kolb et Archetti [9] ont montré qu'en présence d'un excès d'hydroxyde alcalin, le peroxyde d'hydrogène réduit à chaud les sels de mercure à l'état métallique, avec formation transitoire d'oxyde. Le peroxyde de sodium réagit de la même façon (Schuyten [10]). Kolb et Feldhofen [11] ont établi, en outre, qu'en solution neutre ou rendue faiblement acide au moyen de l'acide tartrique, et en présence de tartrate d'ammonium, l'eau oxygénée détermine à chaud la précipitation du chlorure de mercure-I, tandis qu'en milieu ammoniacal, il précipite du mercure réduit.

L'hydroxylamine et les sels d'hydrazine, qui précipitent le mercure en milieu ammoniacal et en présence de tartrate d'ammonium, ont été utilisés comme réactifs de précipitation des sels de mercure-II tout d'abord par Jannasch [12], qui a basé sur cette réaction une méthode de dosage pondéral du mercure.

Le chlorure d'étain-II précipite le mercure de ses sels en milieu chlorhydrique, à la température du bain-marie. Cependant, il peut subsister du chlorure de mercure-I dans le précipité suivant l'acidité mise en œuvre.

Ce réactif a servi à de nombreux auteurs d'agent de réduction du mercure. Jolles [13] précipite le mercure dans l'urine au moyen du chlorure d'étain-II; une lame d'or tarée sert à collecter le mercure réduit et à le peser après son dépôt. Oppenheim [14], Schumacher et Jung [15], Salkowski [16], opèrent le dosage de la même façon, mais en recueillant le mercure directement. Enfin, Fabre [17] a récemment mis au point cette technique dans le cas du dosage du mercure dans l'urine.

La précipitation du mercure à l'état métallique par l'acide hypophosphoreux a été utilisée, en vue du dosage pondéral de ce métal, par Howard et Bernard [18]. D'après Bennet [19],

Moser et Niessner [20], il convient d'opérer en milieu chlorhydrique. La réduction peut encore être effectuée au moyen de l'hyposulfite de sodium en milieu chlorhydrique, comme l'indique Rosendahl [21].

Toutefois, ces réducteurs employés dans certaines conditions précipitent le mercure sous forme de sel de mercure-I. Rose [22] a montré que l'acide hypophosphoreux précipite le mercure à l'état de calomel si l'on opère en milieu modérément chlorhydrique et si le sel de mercure-II se trouve en grand excès par rapport au réactif réducteur. Cette réaction, qui est quantitative, a été employée par M. François et M^{lle} Seguin [23] en vue du dosage gravimétrique des hypophosphites. Vanino et Treubert [24] ont montré qu'il est préférable, dans le dosage du mercure, d'employer l'acide hypophosphoreux en excès, mais à la condition d'ajouter dès le début une quantité suffisante d'eau oxygénée destinée à limiter la réaction à la formation de chlorure de mercure-I. Cette dernière méthode a été récemment généralisée par M. Cattelain [25] en vue du dosage gravimétrique du mercure à l'état de chlorure de mercure-I.

M. Labat [26] a réalisé un procédé de dosage diaphanométrique de très petites quantités de mercure à l'aide du réactif à l'hydrosulfite sodico-zincique, qui, en milieu neutre ou légèrement acide, réduit les sels de mercure-II, dont il sépare le métal sous forme colloïdale.

De plus, le mercure possède la propriété de se déposer de ses solutions sur les métaux avec lesquels il est susceptible de former des amalgames; Farup [27] et M. François [28] ont employé dans ce but le zinc pulvérulent, et ce dernier auteur a donné une technique présentant toute l'exactitude possible.

Si l'on parcourt les mémoires dans lesquels sont relatées les techniques de dosage basées sur l'emploi des réactifs réducteurs, on constate que les auteurs n'ont pas toujours précisé les conditions optima nécessaires à la réduction intégrale, et en particulier, pour ce qui est du taux d'alcalinité

ou d'acidité qui convient à l'action des réactifs, il existe des différences parfois considérables dans les indications que comportent les techniques proposées.

J'ai constaté que la réduction ne se fait régulièrement que dans des milieux d'acidité ou d'alcalinité supérieures à un minimum déterminé. Faute d'observer les conditions qui doivent être réalisées, on n'arrive pas à une réduction complète, et le précipité renferme, avec du métal réduit, du sel de mercure-I. En vue de déterminer les conditions qu'il importe de réaliser pour obtenir une précipitation complète, j'ai étudié expérimentalement l'action réductrice sur les sels de mercure, du formol, de l'eau oxygénée, du chlorure d'étain-II et de l'acide hypophosphoreux, réactifs d'un emploi courant dans les laboratoires.

Réduction au moyen du formol.

Müller [29], qui a appliqué la méthode de Rupp et Lehmann au dosage du mercure dans les minerais, a signalé les erreurs qui surviennent lorsque l'alcalinité du milieu où se fait la réduction est insuffisante; dans ce cas, la précipitation du métal n'est pas intégrale, mais l'auteur n'a pas effectué une étude systématique en vue d'établir la grandeur de l'excès d'alcali nécessaire à la précipitation.

INFLUENCE DE L'ALCALINITÉ DU MILIEU. — J'ai institué une série de déterminations dans le but de fixer la limite de la réduction quantitative du sel de mercure-II en fonction de la quantité d'alcali d'une part et, d'autre part, de la concentration en métal.

Dans ce but, la technique de Rupp et Lehmann a été appliquée dans des milieux d'alcalinité connue. Une solution exactement titrée d'hydroxyde de sodium à 100 grammes par litre a permis de réaliser des milieux de concentrations déterminées. Des flacons bouchant à l'émeri ont reçu, dans l'ordre indiqué : 0 g. 10 de mercure (soit 10 cc. de solution de Cl^2Hg à 13 g. 55 par litre), 5 cc. de solution d'iodure de potassium

au cinquième, des quantités croissantes de la solution précédente d'hydroxyde de sodium et le volume d'eau distillée nécessaire pour réaliser, après addition de 10 cc. de solution de formaldéhyde à 40 p. 100, un volume total de 50 cc. Après réduction complète du mercure, chaque mélange a été acidifié franchement par l'acide acétique, puis additionné de 15 cc. de solution décimale d'iode. Les flacons, bouchés à l'émeri, ont été agités jusqu'à dissolution complète du mercure. La dissolution semble d'autant plus rapide que les mélanges ayant servi à former les précipités sont plus alcalins, sans doute parce que le métal se trouve plus parfaitement divisé.

Après acidification par 1 cc. d'acide chlorhydrique, l'iode restant a été titré au moyen d'une solution décimale de thiosulfate de sodium, en présence d'empois d'amidon ajouté en fin d'opération.

D'après l'équation :



1 cc. de solution décimale d'iode absorbé correspond à 0 g. 01 de mercure; 0 g. 10 de mercure nécessitent donc 10 cc. de solution décimale d'iode; il en résulte que l'on devait verser 5 cc. de solution décimale de thiosulfate de sodium pour saturer l'iode restant.

Le tableau indique les résultats obtenus :

Doses de HONa dans 50 cc. de mélange.	Alcalinité correspondante.	S ₂ O ₃ Na ₂ N/10 employé.
—	—	—
0 gr. 10.....	N/20	14 cc. 5
0 gr. 15.	N/15	14 cc.
0 gr. 2.....	N/10	12 cc. 7
0 gr. 25.....	N/8	11 cc. 75
0 gr. 33.....	N/6	10 cc. 3
0 gr. 4.....	N/5	9 cc.
0 gr. 5.....	N/4	7 cc. 05
1 gramme.....	N/2	5 cc. 2
1 gr. 5.....	2 N/3	5 cc.
2 grammes.....	N	5 cc.

Le dosage de 10 centigrammes de mercure par réduction au moyen du formol se fait donc quantitativement en milieu d'alcalinité au minimum, $2N/3$; mais, dans un milieu d'alcalinité inférieure, la réduction n'est pas complète, et le dosage est inexact.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MÉTAL. — Avec l'alcalinité, la dilution influe également sur la proportion de mercure réduit. Les chiffres suivant montrent que l'erreur croît avec la dilution, mais que, cependant, le dosage peut être régularisé par l'introduction d'une alcalinité suffisante.

Alcalinité $N/2$. — Il résulte du tableau ci-dessus qu'un dosage exact est incompatible avec ce milieu. On a mis en œuvre des quantités décroissantes de sublimé en présence de formol, avec une quantité constante de 1 gramme d'hydroxyde de sodium pour un volume total de 50 cc. (alcalinité $N/2$) :

Expériences.	Poids de mercure.	IK au $1/5$.	Formol.
I.....	0 gr. 4	5	40
II.....	0 gr. 05	2	40
III.....	0 gr. 01	2	5
IV.....	0 gr. 005	2	1
V.....	0 gr. 001	2	

Après acidification par l'acide acétique, le premier flacon a reçu 15 cc. de solution décimale d'iode; le second 10 cc.; le troisième 5 cc.; enfin, les quatrième et cinquième 1 cc. Le mercure étant dissous, le titrage de l'iode restant a été effectué, après addition préalable de 1 cc. d'acide chlorhydrique au cinquième, au moyen des solutions de thiosulfate de sodium indiquées dans le tableau ci-après :

Expériences.	$S_2O_3Na_2$ versé.	Volume théorique.
I.....	5 cc. 2 sol. $N/40$	5 cc.
II.....	5 cc. 15 sol. $N/40$	5 cc.
III.....	24 cc. 4 sol. $N/50$	20 cc.
IV.....	2 cc. 65 sol. $N/50$	2 cc. 5
V.....	4 cc. 8 sol. $N/50$	4 cc. 5

Les chiffres montrent que, pour une quantité de mercure déterminée, l'erreur croît avec la dilution.

Alcalinité 2N/3. — Ce milieu donne pour l'essai sur 0 g. 10 un chiffre exact. Par la même technique, on a mis en œuvre, en employant 1 g. 50 d'hydroxyde de sodium, dans le volume total de 50 cc., les poids de mercure indiqués dans le tableau ci-dessous :

Poids de mercure.	$\text{S}2\text{O}3\text{Na}2$ versé.	$\text{S}2\text{O}3\text{Na}2$ théorique.
0 gr. 4	5 cc. sol. N/10	5 cc.
0 gr. 05	5 cc. sol. N/10	5 cc.
0 gr. 01	20 cc. 4 sol. N/50	20 cc.
0 gr. 005	2 cc. 55 sol. N/50	2 cc. 5
0 gr. 001	4 cc. 7 sol. N/50	4 cc. 5

Si donc, pour des quantités de l'ordre du centigramme, le dosage se fait avec une précision suffisante, en revanche, pour de plus faibles quantités, comme dans les déterminations relatives au milieu N/2, la précision du dosage laisse à désirer.

Alcalinité N. — La même technique, à l'aide de 2 grammes d'hydroxyde de sodium dans le volume total de 50 cc., donne les résultats suivants :

Poids de mercure.	$\text{S}2\text{O}3\text{Na}2$ versé.	Volume théorique.
0 gr. 10	5 cc. sol. N/10	5 cc.
0 gr. 05	5 cc. »	5 cc.
0 gr. 01	20 cc. sol. N/50	20 cc.
0 gr. 005	2 cc. 55 »	2 cc. 5
0 gr. 001	4 cc. 55 »	4 cc. 5

Ainsi, pratiquement, la réduction du mercure, pour être exacte, même avec des quantités de métal de l'ordre du milligramme, nécessite une concentration en alcali, dans le milieu où se fait la réduction, au minimum normale.

APPLICATION AU DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU MERCURE. — La méthode de Rupp et Lehmann peut être appliquée au dosage volumétrique de petites quantités de mercure, d'après la technique qui a été utilisée dans cette étude, et en tenant compte des résultats obtenus :

Dans une fiole d'Erlenmeyer bouchant à l'émeri, de 200 cc.,

ou mesure une prise d'essai contenant une quantité de mercure comprise entre 0 g. 01 et 0 g. 001. Elle est additionnée de 2 à 5 cc. de solution de formaldéhyde à 40 p. 100 et d'un volume de lessive d'hydroxyde de sodium tel que le milieu acquiert une alcalinité au minimum normale. Le mercure étant précipité, on acidifie légèrement par de l'acide acétique, et on ajoute 5 cc. de solution décimale d'iode. Le flacon bouché est agité jusqu'à dissolution complète du mercure. On ajoute alors 1 cc. d'acide chlorhydrique au cinquième et on titre l'iode restant au moyen d'une solution de thio-sulfate de sodium N/50, en présence d'empois d'amidon ajouté en fin d'opération. Si n est le nombre de centimètres cubes de la solution titrée nécessaires au dosage, le poids x de mercure contenu dans la prise d'essai est, en grammes, égal à :

$$x = (25 - n) \times 0,002.$$

Réduction au moyen de l'eau oxygénée.

INFLUENCE DE L'ALCALINITÉ DU MILIEU. — La généralisation de l'étude de l'action des réducteurs sur le mercure a donné, pour l'eau oxygénée en milieu alcalin, des résultats se rapprochant de ceux obtenus avec le formol.

On a réduit 0 g. 10 de mercure, en présence de la quantité indiquée d'hydroxyde de sodium, par 10 cc. d'eau oxygénée à 10 volumes, dans un volume total de 50 cc.

Doses de HONa dans 50 cc. de mélange.	Alcalinité correspondante.	S ² O ³ Na ² N/10 employé.
0 gr. 10	N/20	5 cc. 5
0 gr. 15	N/15	5 cc. 5
0 gr. 20	N/10	5 cc. 5
0 gr. 25	N/8	5 cc. 4
0 gr. 33	N/6	5 cc. 4
0 gr. 40	N/5	5 cc. 2
0 gr. 50	N/4	5 cc. 2
1 gr.	N/2	5 cc.
1 gr. 50	2 N/3	5 cc.
2 gr.	N	5 cc.

Après réduction par l'eau oxygénée du sel de mercure, le mélange a été porté à l'ébullition pour détruire complètement le peroxyde d'hydrogène en excès, acidifié franchement par l'acide acétique et additionné de 5 cc. d'iodure de potassium au cinquième et de 15 cc. de solution décimale d'iode. Le mercure étant complètement réduit, l'iode en excès a été titré au moyen d'une solution décimale de thiosulfate de sodium après addition préalable de 1 cc. d'acide chlorhydrique. Comme dans le cas de la réduction au moyen du formol, le volume à verser était théoriquement de 5 cc.; le tableau indique les résultats obtenus; ils sont déficients à partir du milieu N/2 et présentent toutefois moins d'écarts que pour le formol.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MÉTAL. — Les variations du degré d'exactitude de la réduction en fonction de la concentration en mercure ont été étudiées comme pour le formol.

Alcalinité 2N/3. — Suivant la technique précédente, les poids suivants de mercure ont été réduits par 10 cc. d'eau oxygénée en présence de 1 gr. 50 d'hydroxyde de sodium dans le volume total de 50 cc. Après ébullition, chaque essai a été acidifié franchement par l'acide acétique et additionné des quantités suivantes de réactifs :

Expé- riences.	Poids de Hg.	Volume 1K au 1/5.	Volume d'iode N/10.	S ₂ O ₃ Na ₂ versé.	Volume théorique.
I....	0 gr. 05	2 cc.	10 cc.	5 cc. sol. N. 10	5 cc.
II...	0 gr. 005	2 cc.	10 cc.	5 cc. »	5 cc.
III..	0 gr. 01	2 cc.	5 cc.	20 cc. 5 sol. N. 50	20 cc.
IV...	0 gr. 10	5 cc.	1 cc.	2 cc. 9 »	2 cc. 5
V....	0 gr. 001	5 cc.	1 cc.	2 cc. 7 »	2 cc. 5

Après dissolution complète du mercure, les mélanges I et II ont été titrés au moyen d'une solution décimale de thiosulfate de sodium, et les derniers au moyen d'une solution N/50. Le tableau indique les chiffres trouvés et les chiffres théoriques : la réduction au moyen de l'eau oxygénée en milieu 2N/3 n'est pas satisfaisante.

Alcalinité N. — Les mêmes expériences, réalisées en présence de 2 grammes d'hydroxyde de sodium dans un volume total de 50 cc., ont conduit aux résultats suivants :

Poids de Hg.	$\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$ versé.	Volume théorique.
0 gr. 4.....	5 cc. sol. N/10	5 cc.
0 gr. 05.....	5 cc. »	5 cc.
0 gr. 04.....	20 cc. sol. N/50	20 cc.
0 gr. 005.....	2 cc. 55 »	2 cc. 5
0 gr. 001.....	4 cc. 5 »	4 cc. 5

Ainsi, l'eau oxygénée nécessite pour la réduction quantitative des sels de mercure, quelle que soit la quantité de ceux-ci mise en œuvre, une concentration en alcali au minimum normale.

Ce résultat a d'ailleurs été confirmé par une série d'expériences, dans lesquelles les précipités de mercure ont été pesés sur creusets de Gooch garnis d'amiante auré.

APPLICATION AU DOSAGE DU MERCURE. — La méthode de dosage volumétrique employée dans cette étude présente l'inconvénient de nécessiter l'élimination de l'excès d'eau oxygénée, après la réduction du mercure. En vue du dosage de ce métal, seul le procédé par pesée doit être retenu. Il est commode de filtrer sur des petits creusets de Gooch garnis d'amiante auré⁽¹⁾. En vue d'éviter une perte de poids par volatisation, la dessiccation du filtre devra être faite dans le vide sulfurique, après lavage à l'alcool et à l'éther.

Réduction au moyen du chlorure d'étain-II.

La réduction du chlorure de mercure-II en milieu chlorhydrique au moyen du chlorure d'étain-II a donné des résultats comparables à ceux qu'ont fournis le formol et l'eau oxygénée.

(1) Ces filtres sont obtenus en garnissant le creuset d'amiante auré, obtenu en imprégnant l'amiante de chlorure d'or-III, puis en calcinant.

Or, il est pratiquement impossible de solubiliser à l'état d'iodure mercurico-potassique le mercure précipité par le chlorure d'étain-II, par suite de l'agglomération du métal en globules, mais on peut s'adresser au dosage gravimétrique du mercure en suivant la technique dont Frésenius [30] a résumé les grandes lignes.

Si l'on veut employer la technique de Rupp et Lehmann pour doser le mercure précipité par le réducteur, il est nécessaire d'isoler le mercure réduit et de laver le précipité pour éliminer toutes traces de réactif. Ce dernier réduirait en effet l'iode pour former de l'iodure.

INFLUENCE DE L'ACIDITÉ DU MILIEU. — On sait que la réduction du chlorure de mercure-II par le chlorure d'étain-II ne peut se faire qu'en milieu fortement chlorhydrique. Je me suis proposé de rechercher si l'acidité du milieu exerce une influence sur la précipitation du mercure par le réducteur, et de préciser les conditions sans lesquelles le dosage ne peut être effectué rigoureusement.

Dans ce but, j'ai préparé les solutions suivantes :

1° Une solution acide faite en étendant de son volume d'eau distillée, de l'acide chlorhydrique ($d = 1,170$). Cette solution contient un peu moins de 0 g. 20 de ClH par centimètre cube. On détermine la teneur exacte en ClH de 1 cc. de la dilution par un titrage acidimétrique, soit q grammes.

2° Une solution réductrice répondant à la formule :

Chlorure d'étain-II cristallisé.....	25 gr.
Acide chlorhydrique au demi, q. s. p.....	50 gr. de ClH.
Eau distillée, q. s. p.....	1.000 cc.

Une première série d'expériences en vue de suivre la réduction du chlorure de mercure-II a été conduite de la manière suivante :

Tous les essais portent sur une même quantité de mercure, soit 40 cg (40 cc. de solution de Cl^2Hg à 43 g. 53 par litre). Il est ajouté dans chaque cas : 10 cc. de la solution de chlo-

rure d'étain-II, puis un volume d'acide chlorhydrique dilué tel que le volume total, étant amené à 50 cc. par addition d'eau distillée, la concentration du mélange en acide chlorhydrique possède une valeur déterminée.

Supposons que l'on veuille réaliser un milieu de concentration N en ClH; les 50 cc. du mélange doivent pour cela renfermer :

$$\frac{36,5 \times 50}{1.000} = 1 \text{ g. } 825 \text{ de ClH.}$$

Les 400 cc. de la solution de chlorure d'étain-II ayant introduit 0 g. 50 de ClH, la quantité à ajouter est de :

$$1,825 - 0,50.$$

Cette quantité sera fournie par :

$$\frac{1,825 - 0,50}{q} \text{ cc.}$$

de la solution d'acide à q grammes de ClH par centimètre cube.

Si l'on voulait amener le mélange à la concentration $a.N$, le nombre de centimètres cubes de l'acide dilué à ajouter serait :

$$\frac{1,825 \text{ } a - 0,50}{q}.$$

Après avoir été porté pendant deux heures au bain-marie, chaque mélange a reçu un cristal de chlorure d'étain-II, ajouté afin de parfaire la réduction, puis porté pendant un court instant à l'ébullition.

Les précipités de mercure ont été filtrés sur des filtres doublés et préalablement tarés, lavés à l'eau légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis à l'alcool, ensuite à l'éther. Les filtres ont été à nouveau pesés après dessiccation dans le vide sulfurique.

Pour une acidité inférieure à $2N/3$, le précipité pulvérulent noir passe en grande partie au travers des filtres.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus :

Expériences.	Milieux.	Hg pesé.	Poids théorique.
I.....	2 N/3	0 gr. 1171	0 gr. 10
II.....	N	0 gr. 1049	»
III.....	2 N	0 gr. 1019	»
IV.....	2,5 N	0 gr. 100	»

Dans les essais III et IV seulement, le métal s'est réuni en un globule unique, accompagné toutefois d'une fine poudre grise dans l'expérience III; dans les essais I et II, le précipité se présente sous l'aspect d'une poudre grise, presque exempte de globules.

L'excès de poids des précipités obtenus dans les trois premiers essais, par rapport au poids de mercure mis en expérience, conduit à conclure à la précipitation du mercure plus ou moins mélangé de chlorure de mercure-I, lorsque l'acidité est inférieure à 2,5 N.

Ainsi, le dosage du mercure par réduction au moyen du chlorure d'étain nécessite une concentration en acide au moins égale à 2,5 N.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MÉTAL. — Une nouvelle série d'expériences a été instituée en vue de rechercher si, les conditions d'acidité déterminées précédemment étant réalisées, la dilution du mercure exerce une influence sur le taux de sa réduction.

Différents volumes de la solution de sublimé à 13 g. 55 de Cl^2Hg par litre ont été additionnés de 10 cc. de liqueur réductrice de chlorure d'étain-II et de la quantité calculée d'acide chlorhydrique au demi pour réaliser, après dilution à 50 cc., des milieux d'acidité 2,5 N.

La filtration a été opérée dans les expériences I et II sur un creuset de Gooch garni d'amianté auré.

Expériences.	Volume de solution mercurelle.	Hg trouvé.	Hg théorique.
I.....	0 cc. 1	0 gr. 001	0 gr. 001
II.....	0 cc. 5	0 gr. 0048	0 gr. 005
III.....	1 cc.	0 gr. 0099	0 gr. 01
IV.....	5 cc.	0 gr. 0496	0 gr. 05

APPLICATION AU DOSAGE DU MERCURE. — Il résulte de ces expériences que la précipitation du mercure par le chlorure d'étain-II est influencée par l'acidité mise en œuvre dans le milieu où se fait la réduction.

De plus, cette étude montre que, pour une acidité 2,5 N, la réduction se fait quantitativement quelle que soit la quantité de métal existant en solution, et qu'à partir de cette concentration en acide chlorhydrique, la méthode peut s'appliquer au dosage pondéral de petites quantités de mercure.

Réduction au moyen de l'acide hypophosphoreux.

Comme dans les précédentes études, je me suis proposé de rechercher avec quelle précision on peut doser le mercure lorsqu'il a été amené à l'état métallique au moyen de l'acide hypophosphoreux, et de déterminer les conditions de concentration en acide chlorhydrique dans lesquelles le dosage est exact.

L'application de la méthode de Rupp et Lehmann pour doser le mercure nécessite toutefois que la précipitation soit effectuée dans certaines conditions, car l'acide hypophosphoreux amène le mercure à l'état de globules, forme sous laquelle sa dissolution dans la liqueur titrée d'iode est pratiquement impossible. Il convient de le précipiter à l'état pulvérulent. A cet effet, j'ai utilisé le procédé indiqué par MM. Fleury et Marque [31], qui consiste à effectuer la précipitation en présence d'une suspension de sulfate de baryum; celui-ci adsorbe le mercure, et la dissolution ultérieure ne présente plus de difficulté.

INFLUENCE DE L'ACIDITÉ DU MILIEU. — Les expériences suivantes ont toutes été effectuées à partir d'une solution de chlorure de mercure-II à 13 g. 53 par litre, et portent sur 10 cc. de cette solution, soit 10 centigrammes de mercure. Il est ajouté dans chaque cas un volume d'acide chlorhydry-

que dilué, tel que la concentration du milieu en acide chlorhydrique ait une valeur déterminée, après addition de 10 cc. d'une suspension de sulfate de baryum à 10 p. 100, de 10 cc. d'une solution d'hypophosphite de sodium à 10 p. 100 et du volume d'eau distillée nécessaire pour compléter à 50 cc. le volume total du mélange. On peut faire usage, comme solution diluée d'acide chlorhydrique, de celle qui a déjà été employée dans la précédente étude relative au chlorure d'étain-II. Si q g. est la teneur en ClH de 1 cc. de cette solution, pour réaliser un milieu de concentration a . N, le nombre de centimètres cubes de l'acide dilué à ajouter sera :

$$\frac{1,825}{q} a.$$

Après avoir été porté pendant deux heures au bain-marie, chaque mélange a été filtré sur creuset de Gooch, ou sur creuset filtre en verre, préalablement colmatés au moyen d'une suspension de sulfate de baryum, d'après la technique suivante.:

Le garnissage du creuset de Gooch se fait de la manière ordinaire au moyen d'amiante; mais celui-ci ne suffirait pas à retenir le précipité, et il est nécessaire de disposer une couche filtrante supplémentaire. Dans ce but, on découpe deux disques de papier à filtrer du diamètre de la plaque perforée dont est muni le creuset; on recouvre la couche d'amiante de cette plaque et on dépose sur celle-ci les deux rondelles de papier à filtrer; on forme ensuite le dépôt de sulfate de baryum. Celui-ci, pour être efficace, doit présenter une épaisseur suffisante; on devra tenir compte du diamètre du creuset pour évaluer le poids de sulfate de baryum qu'il convient d'employer. Pour une plaque perforée de 23 millimètres, on obtient de bons résultats en versant dans le creuset une suspension de 1 gramme de sulfate de baryum et de 20 centimètres cubes d'eau. Au bout de quelques minutes, le sulfate de baryum s'est tassé de lui-même au fond du creuset, l'eau est essorée à l'aide d'une légère dépression

à la trompe. Le creuset ainsi préparé est prêt pour l'emploi.

Les creusets en verre, à paroi filtrante en verre poreux, sont d'un emploi commode; on devra les colmater au préalable en les remplissant d'une suspension de sulfate de baryum, après l'interposition de deux disques de papier à filtrer. J'ai obtenu des résultats satisfaisants avec 0 g. 25 de sulfate de baryum pour un creuset dont le diamètre de la plaque poreuse était de 23 millimètres, et 0 g. 50 pour un second creuset à paroi filtrante de 30 millimètres de diamètre. Le sulfate de baryum s'étant déposé au fond du creuset, on essore à la trompe; le creuset est alors prêt pour l'usage. Cette disposition des creusets permet de séparer ultérieurement d'une manière commode le précipité de sulfate de baryum chargé de mercure réduit.

Les précipités sont ensuite lavés à l'eau distillée pour éliminer l'excès de réducteur, puis essorés par aspiration à la trompe, enfin desséchés à froid pendant douze heures environ dans le vide sulfurique. Les précipités mercuriels sont alors introduits dans des fioles d'Erlenmeyer bouchant à l'émeri de 200 cc.; chacune des fioles reçoit 5 cc. d'acide acétique, 5 cc. de solution d'iodure de potassium au $\frac{1}{5}$ et 20 cc. de solution décimale d'iode. Après agitation jusqu'à dissolution complète du mercure, l'iode restant est finalement titré au moyen d'une solution décimale de thiosulfate de sodium, en présence d'empois d'amidon ajouté en fin d'opération.

Comme 1 cc. de solution décimale d'iode absorbé correspond à 0 g. 01 de mercure, il en résulte que 0 g. 40 de mercure nécessitent 10 cc. de solution décimale de thiosulfate de sodium pour saturer l'iode restant.

Indépendamment des expériences précédentes, dans lesquelles la réduction d'une même quantité de chlorure de mercure-II, soit 0 g. 40, était effectuée au moyen d'une solution d'hypophosphite de sodium en présence de concentrations variables d'acide chlorhydrique, des réductions, suivies de dosages et portant sur la même quantité de mercure,

ont été effectuées dans deux autres essais : avec 4 cc. d'acide hypophosphoreux à 50 p. 100 dans l'un, et avec 4 cc. de la même solution d'acide hypophosphoreux, en présence de 10 cc. d'acide chlorhydrique et de 20 cc. d'eau, dans l'autre.

Le tableau suivant indique l'ensemble des résultats obtenus :

Expériences.	Milieux.	$\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10 employé.
I.....	N/20	40 cc. 32
II.....	N/15	40 cc. 27
III.....	N/10	40 cc. 26
IV.....	N/8	40 cc. 24
V.....	N/6	40 cc. 18
VI.....	N/5	40 cc. 05
VII.....	N 4	40 cc.
VIII.....	N/2	40 cc.
IX.....	2 N/3	40 cc.
X.....	N	40 cc.
XI.....	PO^2H^3 pur	40 cc.
XII.....	$\text{PO}^2\text{H}^3\text{ClH}$	40 cc.

Le dosage de 10 centigrammes de mercure par réduction au moyen de l'hypophosphite de sodium se fait donc quantitativement, pourvu que la concentration en ClH ne soit pas inférieure à N/4. Si l'on observe qu'il a été introduit, pour la réduction du mercure, 4 gramme d'hypophosphite de sodium à la dilution de 50 cc., on voit que la quantité d'acide chlorhydrique qui correspond à la concentration N/4 est sensiblement égale à celle qu'il faut employer pour libérer tout l'acide hypophosphoreux de son sel. D'ailleurs, l'acide hypophosphoreux libre réduit quantitativement le sel de mercure, ainsi qu'il résulte de l'essai XI. Quant à la présence d'un excès de ClH, elle ne modifie pas la réduction du sel de mercure. La même conclusion avait été déduite par Cavazzi [32] dans l'étude du dosage du cuivre par réduction au moyen de l'hypophosphite de sodium en milieu sulfurique.

On peut donc se servir, pour séparer le mercure de ses sels, du réactif de Bougault, qui contient de l'acide hypophosphoreux, en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique.

La série d'expériences suivantes a été instituée en vue d'établir la régularité de la méthode.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MÉTAL. — Les volumes de la solution initiale de sublimé correspondant aux poids de mercure ci-dessous, dilués à 50 cc., ont été réduits au moyen de 10 cc. de réactif de Bougault. Après acidification par l'acide acétique, le premier flacon a reçu 15 cc. de solution décimale d'iode et 5 cc. de solution d'iodure de potassium au 1/5; le second, 10 cc. de la solution d'iode et 2 cc. de la solution d'iodure de potassium; le troisième, 5 cc. de la solution d'iode et 2 cc. de la solution d'iodure; enfin, les deux derniers, 1 cc. de la solution d'iode et 2 cc. de la solution d'iodure. Après dissolution du mercure, le titrage de l'iode restant a été effectué au moyen des volumes de solutions de thiosulfate de sodium, indiquées ci-après.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus :

Expériences.	Poids de Hg.	Titrage avec $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_3$ versé.	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ théorique.
I.....	0 gr. 001	N/50	5 cc.	5 cc.
II.....	0 gr. 005	N/50	5 cc.	5 cc.
III.....	0 gr. 01	N/50	20 cc.	20 cc.
IV.....	0 gr. 05	N/10	2 cc. 55	2 cc. 5
V.....	0 gr. 1	N/10	4 cc. 50	4 cc. 5

APPLICATION AU DOSAGE DU MERCURE. — Ainsi, pratiquement, la réduction du mercure au moyen de l'acide hypophosphoreux, effectuée à l'aide du réactif de Bougault, se fait quantitativement. Elle peut s'appliquer au dosage gravimétrique de petites quantités de ce métal, la méthode pondérale étant, dans ce cas, plus rapide que la méthode volumétrique, laquelle nécessiterait une technique compliquée; en vue de l'oxydation de l'excès de réactif.

CHAPITRE II

METHODES DE DOSAGE DE PETITES QUANTITES DE MERCURE BASEES SUR LA DISSOLUTION DU METAL SOUS FORME D'IODURE DE MERCURE-II ET SUR LA TRANSFORMATION DE L'IODE EN IODATE

Lorsqu'on fait réagir un volume déterminé de solution iodo-iodurée sur une certaine dose de mercure réduit, seule la concentration en iode est diminuée, une quantité de ce corps, proportionnelle à celle de mercure, transformant celui-ci en iodure de mercure-II. Quant à l'iodure de potassium, sa concentration n'est pas modifiée.

Soit V cc. le volume de solution iodo-iodurée employé pour dissoudre le mercure; il contient une quantité d'iodure de potassium qui reste seule en solution, si l'on chasse l'iode par évaporation au bain-marie.

Si l'on fait subir semblable évaporation au même volume V cc. de solution iodo-iodurée après y avoir dissous une certaine dose de mercure, il restera, combinée à l'état d'iodure, une quantité d'iode plus élevée, puisqu'à l'iodure de potassium préexistant s'ajoute l'iodure de mercure-II formé. La différence entre ces deux quantités est proportionnelle au mercure mis en expérience.

En vue du dosage de petites quantités de mercure, je me suis proposé d'adapter les méthodes de dosage des iodures, basées sur leur transformation préalable en iodate, beaucoup plus sensibles que les méthodes directes. En effet, en milieu acide, et en présence d'un iodure alcalin, l'iodate formé

libère six fois plus d'iode que n'en contient l'iodure initial, suivant la réaction :



Dans le cas de l'iodure de mercure-II, deux atomes d'iode, combinés à un atome de mercure, conduisent ainsi à la libération d'une quantité d'iode six fois plus grande, soit douze atomes. Il en résulte que l'on peut arriver à mesurer ainsi, avec 1 cc. de solution décimale de thiosulfate de sodium, 1/120.000 d'atome-gramme, soit 0 g. 001.66 de mercure; avec 1 cc. d'une solution de thiosulfate de sodium N/50, on mesurerait 0 g. 000.333 de mercure.

On est ainsi amené à appliquer à l'iode combiné sous forme d'iodure de potassium et d'iodure de mercure-II les méthodes de dosage des iodures, comportant leur oxydation à l'état d'iodate, à l'aide des réactifs oxydants. A cet effet, je me suis servi tout d'abord du procédé établi par Bernier et Péron [33], que je vais rappeler brièvement. J'exposerai ensuite un procédé personnel s'appliquant de même au dosage de petites quantités d'iodures, et dans lequel la transformation de ces sels en iodates est réalisée au moyen du brome.

I. — Méthode de dosage des iodures basée sur leur transformation préalable en iodates.

A. PROCÉDÉ BASÉ SUR L'OXYDATION PERMANGANATIQUE DES IODURES. — Dans leur procédé de dosage des iodures, Bernier et Péron ont fait appel à la propriété, étudiée par Péan de Saint-Gilles [34], que possède le permanganate de potassium d'oxyder les iodures, et de les transformer en iodates. Cette réaction d'oxydation, étudiée par Longi et Bonavia ([35], avait reçu une première application par Beaubigny et Rivals [36]. La technique donnée par Bernier et Péron est la suivante :

Le liquide est alcalinisé au moyen de 0 cc. 5 de lessive d'hydroxyde de sodium. On porte à l'ébullition, et on ajoute

quelques cristaux de permanganate de potassium, jusqu'à ce que la couleur violette du liquide indique un excès de réactif. Après quelques minutes d'ébullition, on détruit l'excès de permanganate en versant 5 cc. d'alcool au liquide bouillant. Le liquide refroidi est complété au volume de 110 cc., et le dosage de l'iodate formé est ensuite effectué sur 100 cc. de filtrat. Dans ce but, on ajoute 10 cc. d'acide acétique cristallisable, puis 10 cc. de solution d'iodure de potassium au cinquième; on dose l'iode libéré au moyen d'une solution décimale de thiosulfate de sodium. Soit n le nombre de centimètre cubes employé.

La dose d'iodure contenue dans la prise d'essai est, en grammes, égale à :

$$\frac{0,00127 \times 110 \times n}{6 \times 100}.$$

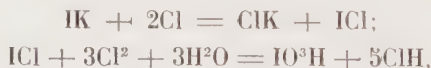
Ce procédé permet le dosage des iodures d'une façon très précise, mais il présente toutefois l'inconvénient de nécessiter, après l'ébullition, un repos prolongé et une filtration assez longue.

B. PROCÉDÉ BASÉ SUR L'OXYDATION DES IODURES AU MOYEN DU BROME. — J'ai établi une technique basée elle aussi sur l'oxydation des iodures en iodates, qui permet d'effectuer leur dosage en beaucoup moins de temps, avec une sensibilité égale à celle que donne la méthode précédente.

L'oxydation des iodures peut être effectuée rapidement au moyen du chlore ou du brome employés en excès.

A. et F. Dupré [37] l'ont réalisée les premiers au moyen de l'eau de chlore; l'iode, d'abord mis en liberté, se combinerait avec l'excès de chlore pour former le pentachlorure d'iode ICl_5 ; depuis, la méthode a été reprise par de nombreux auteurs.

L. W. Andrews [38] a montré que l'oxydation se fait, en réalité en deux phases, et conduit à la formation d'acide iodique :



la seconde de ces réactions étant limitée par la réaction inverse. S. Bugarsky et Horvath [39] ont employé l'eau de brome comme oxydant. Ces principes ont permis à Schulek [40] d'établir un ensemble de techniques de dosage des iodures, dans lesquelles l'oxydation a lieu en milieu neutre ou légèrement acide.

Un mode opératoire similaire a été publié par Viebock [41]. Cet auteur réalise la transformation de l'iodure à doser en iodate par l'eau de brome, mais en présence de carbonate acide de sodium. Cette méthode ne peut conduire à des résultats exacts, car de l'eau bromée réagissant sur le carbonate acide de sodium donne, en effet, du bromate de sodium qui, dans le dosage iodométrique, se comporte comme l'iodate, libérant de l'iode en milieu acide en présence d'iodure alcalin.

L'emploi de l'eau bromée m'a conduit à une méthode volumétrique, dont le mode opératoire est le suivant :

Dans une fiole d'Erlenmeyer, bouchant à l'émeri, de 250 cc., on mesure une prise d'essai contenant une quantité d'iode comprise entre 0 g. 1 et 0 g. 04. Cette prise d'essai est diluée à 30 cc. environ, puis, si elle est alcaline, amenée à neutralisation au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique sensiblement décimale, dont on peut sans inconvénient ajouter un léger excès. On ajoute par petites quantités de l'eau de brome bromurée à 1 cc. de brome pour 100 cc. [42], jusqu'à ce que la couleur jaune du milieu indique la présence d'un excès de brome (1). On agite, puis, au bout de dix minutes, on verse 2 cc. de solution de formaldéhyde à 40 p. 100; enfin, après mélange, on ajoute goutte à goutte de la lessive d'hydroxyde de sodium jusqu'à décoloration totale du liquide. Dans celui-ci on verse, au bout de cinq minutes, 5 cc. d'acide acétique cristallisable, puis 5 cc. de solution d'iodure de potassium au cinquième. On mélange et on titre l'iode mis en liberté au moyen d'une solution

(1) Cette eau bromée est préparée en dissolvant dans un litre d'eau 10 cc. de brome, en présence de 20 grammes de bromure de potassium.

décinormale de thiosulfate de sodium, en présence d'empois d'amidon.

Si n est le nombre de centimètres cubes de cette solution nécessaires au titrage, le poids x d'iode contenu dans la prise d'essai est, en grammes, égale à :

$$x = \frac{0,0127 \times n}{6}.$$

Application au dosage de petites quantités d'iodures. — Pour des doses d'iodure inférieures à 0 gr. 01, la prise d'essai, diluée à 20 cc. environ, est neutralisée comme précédemment, puis additionnée goutte à goutte d'eau de brome jusqu'à coloration jaune stable. Après repos de dix minutes, il suffit, pour faire disparaître l'excès de brome, d'introduire successivement 1 cc. de la solution de formaldéhyde, puis, goutte à goutte, la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à décoloration.

La décomposition de l'iodate est produite ensuite au moyen de 1 cc. d'acide acétique, puis de 2 cc. de solution d'iodure de potassium au cinquième, et le titrage de l'iode libéré est effectué au moyen d'une solution de thiosulfate de sodium N/50 ou N/100; 1 cc. de liqueur titrée correspond à 0 g. 0023 d'iode dans le cas de la solution N/50, et à 0 g. 00127 dans le cas de la solution N/100.

Quelques particularités de la méthode méritent d'être précisées :

1° En vue d'élimination de l'excès de brome à l'aide du formol en milieu alcalin, il convient d'employer les réactifs dans l'ordre indiqué. Lorsqu'on verse l'alcali dans le mélange préalablement additionné de formol, l'hypobromite formé est immédiatement réduit par l'aldéhyde, et la totalité de l'excès de brome passe ainsi à l'état de bromure. Au contraire, en introduisant d'abord l'alcali avant le formol, on ne peut empêcher l'hypobromite formé de se transformer partiellement en bromate, sur lequel le formol est sans action, et qui reste par conséquent dans le mélange après action de cette substance. Le bromate ainsi produit libère de l'iode au moment du dosage iodométrique et fausse ainsi ce dernier.

2° Il est avantageux d'introduire l'acide acétique avant l'iodure de potassium : l'absence de toute coloration fournit la preuve de la transformation intégrale de l'iodure en iodate.

Je me suis assuré de l'exactitude de cette méthode par les expériences qu'indique le tableau ci-après :

Iodure de potassium en expérience.	Volume de $\text{S}^{2\text{O}_3}\text{Na}_2 \text{ N}/10$ employé.	Volume théorique.
0 gr. 05	18 cc. 1	18 cc. 07
0 gr. 025	9 cc. 05	9 cc. 035
0 gr. 0125	4 cc. 5	4 cc. 52
Iodure de potassium en expérience.	Volume de $\text{S}^{2\text{O}_3}\text{Na}_2 \text{ N}/50$ employé.	Volume théorique.
0 gr. 01	18 cc. 1	18 cc. 07
0 gr. 005	9 cc. 05	9 cc. 035
0 gr. 0025	4 cc. 5	4 cc. 52
0 gr. 0005	0 cc. 9	0 cc. 9

Le procédé est exact en présence des sulfures, sulfites, thio-sulfates et oxalates.

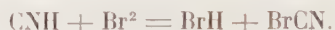
Par contre, j'ai constaté que la présence de sels ammoniacaux dans la solution où l'on veut doser l'iodure, de même que celle d'un cyanure alcalin, s'oppose à l'exactitude du dosage.

Dans ces deux cas, l'expérience montre que lorsqu'on ajoute, après élimination du brome en excès, de l'iodure de potassium en présence d'acide acétique, la quantité d'iode libéré est supérieure à celle que comporte la quantité d'iodate formé. D'ailleurs, si en l'absence d'iodure alcalin on fait agir le brome dans les conditions précédemment indiquées, sur une solution contenant du sulfate d'ammonium ou du cyanure de potassium, si on procède ensuite à l'élimination de l'excès de brome et qu'on ajoute de l'acide acétique et de l'iodure de potassium, de l'iode se trouve ainsi libéré. Il s'est donc formé, au dépens de l'ammoniaque ou de l'acide cyanhydrique, une substance oxydante, capable de libérer de l'iode d'un iodure en milieu acide.

1° Dans le cas d'un sel ammoniacal, cette perturbation

s'expliquerait par la formation d'une certaine quantité de bromamine BrNH^2 . C'est cette substance qui joindrait son action oxydante à celle de l'iodate et qui s'opposerait au titrage de l'iodure initial.

2° C'est à la formation d'un bromate qu'il faut attribuer l'erreur causée par la présence de l'acide cyanhydrique dans la solution traitée en vue d'un dosage d'iodure. En effet, le brome réagit en premier lieu sur l'acide cyanhydrique en formant de l'acide bromhydrique et du bromure de cyanogène, suivant l'équation :



Lorsqu'on alcalise le mélange, le bromure de cyanogène est transformé en bromure, bromate et cyanate alcalins, ce dernier se décomposant lui-même en carbonate alcalin et ammoniacque.

Le titrage d'un iodure ne peut donc être effectuée par la méthode proposée qu'après élimination des substances perturbatrices envisagées. L'élimination de l'ammoniacque se fera au moyen d'une ébullition préalable en milieu alcalin. L'acide cyanhydrique sera, au contraire, volatilisé en milieu acide.

II. — Application des précédentes méthodes de dosage des iodures à celui du mercure amené sous forme d'iodure de mercure-II.

L'application au dosage de petites quantités de mercure, amené sous forme de combinaison saline, des procédés qui viennent d'être indiqués, doit nécessairement comporter les opérations suivantes :

- 1° précipitation du mercure par réduction;
- 2° transformation du mercure à doser en iodure de mercure-II;
- 3° dosage de l'iode fixé par le mercure.

La précipitation du mercure par réduction peut être effectuée à l'aide du formol en milieu alcalin. En vue de transformer le mercure réduit en iodure de mercure-II, le plus simple paraît être d'acidifier d'abord le mélange par de l'acide acétique, puis de dissoudre le mercure sous forme d'iodure à l'aide d'un excès de solution titrée d'iode; enfin, d'éliminer l'excès d'iode libre par chauffage au bain-marie; dans le liquide ainsi obtenu, on dosera l'iode par l'une des méthodes de dosage des iodures indiquées précédemment. Dans l'essai témoin, après avoir évaporé l'iode contenu dans un volume de solution titrée d'iode égal à celui qui a été employé, on dosera l'iode restant. Or, des essais réalisés dans ces conditions à partir de doses de mercure connues m'ont conduit à des résultats trop élevés. Il y a lieu d'incriminer le formol qui, à chaud, n'est pas sans action sur l'iode et fait passer à l'état d'acide iodhydrique une partie de l'iode en excès, empêchant ainsi son élimination.

Il devient donc nécessaire d'isoler le précipité de mercure réduit à l'état pur et de le dissoudre, en l'absence de formol et en milieu neutre, dans la solution iodo-iodurée. Il est bien évident que la même précaution s'imposerait si l'on employait comme réducteurs l'acide hypophosphoreux ou le chlorure d'étain-II, qui réduisent l'iode même à froid.

Pour éliminer l'excès d'iode restant après dissolution du mercure, le seul procédé applicable consiste dans la volatilisation de cet iode au bain-marie.

Il est important de s'assurer que le chauffage à la température du bain-marie n'entraîne pas de pertes de petites quantités de mercure. Dans ce but, j'ai institué les expériences suivantes :

Expériences : 1° Dans une première expérience, je me suis servi d'une solution contenant 0 g. 200 d'iodure de mercure-II et environ 0 g. 200 d'iodure de potassium pour 100 cc. Le titrage de l'iode combiné dans 10 cc. de cette solution, effectué selon la méthode de Bernier et Péron, a nécessité 10 cc. 9 de solution décimale de thiosulfate de sodium.

2° D'autre part, 25 cc. de solution N/50 d'iode ont été portés au bain-marie; après volatilisation de l'iode, le titrage de l'iodure alcalin par la même méthode a nécessité 40 cc. 65 de solution titrée de thiosulfate de sodium ⁽¹⁾.

3° Dans une seconde expérience, j'ai mélangé 10 cc. de la première solution et 25 cc. de la solution d'iode N/50, quantités respectivement égales à celles qui ont été mises en expérience dans les deux essais précédents, et j'ai porté le liquide au bain-marie pour volatiliser l'iode. Le titrage des iodures en solution a demandé 51 cc. 5 de solution décimale de thiosulfate de sodium, chiffre sensiblement identique à la somme des deux précédents, soit 51 cc. 55. Donc, aucune perte en iodure de mercure-II ne s'est produite dans les conditions de l'expérience.

4° Enfin, j'ai réalisé un troisième essai, identique au second, mais en poussant l'évaporation du liquide jusqu'à siccité. Le titrage des iodures n'a demandé que 51 cc. 35 de solution décimale de thiosulfate de sodium, résultat un peu inférieur à celui qu'a donné le second essai et accusant une perte légère.

Ainsi, en se bornant à chauffer les solutions au bain-marie, jusqu'à ce que l'iode soit éliminé, on n'a pas à craindre de pertes appréciables en iodure de mercure-II.

Théoriquement, 5 cc. de solution N/50 d'iode suffisent à transformer 0 g. 01 de mercure en iodure de mercure-II, mais, en pratique, il convient d'abaisser la prise d'essai de façon à conserver un excès d'iode libre, afin que la dissolution du mercure soit certaine. On ne devra pas dépasser 0 g. 005.

(1) La solution N/50 d'iode utilisée a été obtenue par dilution d'une solution N/10 à 25 grammes de IK pour 1.000 cc., soit 0 g. 025 par cc. La quantité de IK contenue dans 1 cc. de solution N/50 est donc 0 g. 005. Après transformation en iodate, l'iodure de potassium contenu dans 25 cc. de cette solution doit libérer une quantité d'iode mesurée par 45 cc. 25 de solution N/50 de thiosulfate de sodium. En opérant suivant la méthode de Bernier et Péron, qui ne fait porter le titrage final que sur les 10/11 de la solution iodo iodurée initiale, le volume théorique de thiosulfate de sodium N/50, qui correspond à l'iodure à doser, est égal à 40 cc. 72.

D'ailleurs, la quantité d'iodure alcalin présente dans la liqueur est largement suffisante pour dissoudre l'iodure de mercure-II formé.

MODE OPÉRATOIRE DU DOSAGE.

1° PRÉCIPITATION DU MERCURE A L'ÉTAT MÉTALLIQUE. — Une prise d'essai de la solution renfermant une quantité de mercure inférieure à 0 g. 003 est additionné de 1 cc. de solution de formaldéhyde de 40 p. 100, de 5 cc. de lessive d'hydroxyde de sodium, puis d'une suspension réalisée avec 0 g. 10 de carbonate de calcium destiné à adsorber le mercure réduit. Il est commode de faire ce mélange dans un gros tube à centrifuger. On centrifuge et on lave pour éliminer les réactifs en excès : formol et alcali; pratiquement, on poursuit le lavage jusqu'à disparition complète d'alcali décelable à la phtaléine.

2° TRANSFORMATION DU MERCURE EN IODURE DE MERCURE-II. — Le carbonate de calcium est alors attaqué par quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué; on verse ensuite 5 cc. de solution d'iode N/50; grâce à la ténuité du précipité de mercure, la dissolution du métal est rapide. Le mélange, transvasé dans une capsule de verre dans laquelle sont ajoutées les eaux de lavage, est porté au bain-marie jusqu'à disparition complète de l'iode; l'opération demande une demi-heure environ; il convient d'ajouter de temps en temps de l'eau pour remplacer celle qui s'est évaporée.

3° DOSAGE DE L'IODE FIXÉ PAR LE MERCURE. — Après volatilisation complète de l'iode libre, celui qui reste dans le liquide à l'état d'iodure alcalin et d'iodure de mercure-II est transformé en iodate. Suivant qu'on utilise pour réaliser cette oxydation le permanganate de potassium en milieu alcalin, ou le brome, on peut avoir recours aux procédés ci-après :

a) *Procédé permanganique.* — Le liquide est alcalinisé au moyen de 1 cc. de lessive d'hydroxyde de sodium. On porte

à l'ébullition et on ajoute quelques cristaux de permanganate de potassium jusqu'à ce que la coloration violette du liquide indique un excès de réactif. Après quelques minutes d'ébullition, on détruit l'excès de permanganate en versant 5 cc. d'alcool au liquide bouillant. Le liquide refroidi est complété au volume de 110 cc., et le dosage de l'iodate formé est ensuite effectué sur 100 cc. de filtrat. Dans ce but, on ajoute 10 cc. d'acide acétique cristallisable, puis 10 cc. de solution d'iodure de potassium au cinquième; on titre l'iode libéré au moyen d'une solution N/50 de thiosulfate de sodium. Soit N le nombre de centimètres cubes employé.

Un essai témoin est effectué dans les mêmes conditions, mais en l'absence de mercure sur 5 cc. de la solution d'iode N/50; l'iode est chassé au bain-marie et l'iodure de potassium dosé par la même méthode que précédemment. Soit n cc. le volume de solution N/50 de thiosulfate de sodium nécessité par le second dosage.

Le poids x de mercure contenu dans la prise d'essai est, en grammes, égal à :

$$x = \frac{0,000333 \times 110 \times (N - n)}{100} = 0,000366 (N - n)$$

b) *Procédé au brome.* — Ce procédé a l'avantage sur le précédent de réaliser immédiatement à froid la transformation de l'iodure à doser en iodate. Il peut s'appliquer au dosage de l'iodure de mercure dans les conditions que j'ai précisées pour le cas général des iodures. Toutefois, dans le mélange où l'iodure a été transformé en iodate, lorsqu'on ajoute du formol et de la lessive d'hydroxyde de sodium, en vue d'éliminer le brome en excès, le mercure qui se trouvait en solution est précipité par réduction. Il en résulte que, si l'on fait agir sur le mélange, après l'avoir acidifié, de l'iodure de potassium en excès, la quantité d'iode libéré sera inférieure à celle qui correspond à la réduction théorique de l'iodate, car une partie de cet iode est soustraite par le mercure qui repasse à l'état d'iodure de mercure-II. Pour

éviter cette perturbation, on pourrait se débarrasser du mercure précipité en le séparant sur filtre à la faveur d'un adsorbant, mais ce serait là une modification qui aurait l'inconvénient de compliquer la technique et d'en prolonger le temps d'exécution.

Or, il suffit de remarquer que le mercure réduit absorbe une fraction constante de l'iode libéré dans la décomposition de l'iodate correspondant à l'iodure de mercure-II initial : en effet, lorsque le brome oxyde une molécule d'iodure de mercure-II, il apparaît deux molécules d'iodate, tandis que l'atome de mercure reste solubilisé à l'état de bromure. En milieu alcalin, et sous l'influence réductrice du formol, le métal précipite. Lorsqu'on repasse en milieu acide et qu'on fait intervenir l'iodure de potassium en excès pour décomposer l'iodate, sur 12 atomes d'iode libérés à partir de ce composé, 2 sont fixés par le mercure sous forme d'iodure de mercure-II.

Il reste donc, en définitive, dans le liquide 10 atomes d'iode pour 2 atomes de mercure à doser. Par suite, 1 cc. de solution N/50 de thiosulfate de sodium mesure 1/500.000 d'atome-gramme de mercure, soit 0 g. 0004.

Mode opératoire. — Le mélange, provenant de l'action de 5 cc. de solution d'iode N/50 sur le mercure à doser, est débarrassé de l'excès d'iode dans les conditions qui ont été indiquées précédemment, puis additionné d'eau de brome bromurée à 1 cc. de brome pour 100 cc., jusqu'à coloration jaune persistante. Après dix minutes de contact, l'excès de brome est alors éliminé de la manière suivante : on additionne le liquide de 2 cc. de solution de formaldéhyde à 40 p. 100, puis, après agitation, d'une quantité suffisante de lessive d'hydroxyde de sodium pour décolorer; en même temps, tout le mercure qui était dissous précipite. Dans le mélange, on verse 10 cc. d'acide acétique cristallisable, puis 5 cc. de solution d'iodure de potassium au cinquième, et l'on agite. Le mercure réduit se dissout presque instantanément dans l'iode libéré. L'iode restant est titré au moyen d'une

solution de thiosulfate de sodium N/50; soit N cc. le volume de solution employée.

Soit, d'autre part, n cc. le volume de solution de thiosulfate de sodium N/50 qui correspond à un essai témoin effectué sur 5 cc. de solution d'iode N/50, après volatilisation de l'iode au bain-marie. Le poids x de mercure contenu dans la prise d'essai est, en grammes, égal à :

$$x = 0,0004 (N - n).$$

On voit que 0 g. 001 de mercure est ainsi mesuré par

$$\frac{0,001}{0,0004} = 2 \text{ cc. 5 de solution N/50 d'iode au lieu de}$$

$$\frac{0,001}{0,000333} = 3 \text{ cc., chiffre qui serait atteint si la totalité de}$$

l'iode libéré dans la décomposition de l'iodate avait pu être dosée.

On y parviendrait en retenant sur filtre le mercure précipité par le formol lors de l'élimination du brome en excès et qui se trouve adsorbé par le carbonate de calcium. Le dosage de l'iodate se ferait ensuite sur le filtrat additionné des eaux de lavage du filtre. Mais ceci entraînerait à une technique assez longue, et les erreurs inhérentes aux opérations de filtration et de lavage risqueraient de ne pas être suffisamment compensées par ce que l'on gagnerait en sensibilité.

On éviterait les lavages du filtre en ne recueillant qu'une fraction du liquide séparé du mercure. Ainsi, on pourrait, après avoir amené à 110 cc. le volume total, déterminer la quantité d'iodate contenue dans 100 cc. de filtrat. Comme dans le cas d'un dosage effectué selon le procédé de Bernier et Perron, on aurait :

$$x = 0,000366 (N - n).$$

ce qui, à 0 g. 0001 de mercure, fait correspondre 2 cc. 73 d'iode N/50.

Mais la sensibilité atteinte dans ces conditions est, comme

on le voit, à peine supérieure à celle que fournit le mode opératoire que j'ai précédemment décrit.

Il y a donc lieu de s'en tenir à ce procédé, qui présente, d'ailleurs, sur l'application de celui de Bernier et Péron, l'avantage d'être d'une exécution simple et rapide, tout en assurant une sensibilité du même ordre.

CHAPITRE III

DOSAGE DE PETITES QUANTITES DE MERCURE EN SOLUTIONS AQUEUSES TRES DILUEES APPLICATION A L'ANALYSE TOXICOLOGIQUE

Si l'on veut doser de très petites quantités de mercure contenues dans de grandes masses de liquide, il est tout d'abord nécessaire d'amener le métal sous un petit volume, en le séparant d'une prise d'essai de volume convenable.

Or, l'application des méthodes générales de séparation en chimie analytique est le plus souvent en défaut dans le cas de la détermination de faibles traces d'un élément métallique noyé dans un grand excès d'autres substances. La précipitation directe par insolubilisation conduit fréquemment, dans ces conditions, à une forme colloïdale, difficile à séparer par filtration.

De nombreux auteurs ont eu recours à la formation du précipité d'un corps adjuvant, ajouté en grand excès par rapport à l'élément à doser, en vue d'entraîner celui-ci dans son dépôt : l'élément à étudier est généralement insolubilisé, soit à l'état de sulfure ou d'hydroxyde, soit à l'état métallique, en même temps qu'est formé le précipité destiné à l'entraînement.

Cette méthode générale a été plus spécialement étudiée par Meillère [43], qui l'a appliquée au dosage de très petites quantités de plomb en solutions aqueuses, et même dans les liquides complexes renfermant des matières organiques, sans destruction préalable de ces dernières, et qui l'a étendue à la recherche du mercure dans les eaux.

En règle générale, la solution à traiter, acidifiée par l'acide

chlorhydrique, est additionnée de 0 g. 25 environ d'un sel de cuivre par litre, puis soumise à la précipitation par un courant d'hydrogène sulfuré. Après dépôt, le précipité est séparé par filtration. M. Vitte [44] a mis à profit une modification de cette méthode pour l'estimation de très petites quantités de mercure en toxicologie.

J'ai étudié un mode opératoire qui réalise la précipitation et l'adsorption préliminaires, puis le dosage du mercure par l'une des méthodes décrites ci-dessus. Ce procédé permet, comme on le verra, de doser le métal, même lorsqu'il se trouve à une très grande dilution.

I. — Précipitation du mercure.

Principe. — On sait que l'addition d'un excès de thio-sulfate de sodium produit, dans les solutions de sels de mercure-II rendues faiblement acides au moyen de l'acide chlorhydrique, puis portées à l'ébullition, un précipité d'abord blanc, puis jaune orangé, et finalement noir de sulfure de mercure-II.

Comme adsorbant, on doit s'adresser ici à une substance précipitant en milieu acide, formée immédiatement après l'insolubilisation du sulfure de mercure-II. J'ai essayé tout d'abord le sulfate de baryum, produit par la précipitation du chlorure de baryum au moyen de sulfate de sodium, ou d'acide sulfurique, ce dernier n'attaquant pas dans ces conditions le sulfure de mercure-II préalablement formé. Ce mode opératoire a cependant dû être abandonné. En effet, si le précipité se rassemble rapidement, en revanche le sulfate de baryum, insoluble dans les réactifs ordinaires, devra être éliminé en vue du dosage ultérieur du mercure; ceci implique une manipulation supplémentaire susceptible d'entraîner des pertes.

L'emploi d'un précipité soluble dans les acides évite cet inconvénient. Les carbonates de calcium et de baryum semblent les précipités les plus commodes; j'ai retenu le sel de calcium, dont M. Golse [45] a montré et utilisé les proprié-

tés fortement adsorbantes à l'égard du mercure, et qui se rassemble rapidement au fond du vase, après fixation du métal, en un précipité bien tassé, que surmonte un liquide parfaitement clair et incolore.

Technique. — La technique suivante a été établie dans le cas particulier du dosage de petites quantités de mercure, dissous à des concentrations inférieures à 1 centigramme par litre d'eau.

La solution renfermant le sel de mercure-II, contenue dans un ballon de 1 lit. $\frac{1}{2}$ environ, est additionnée de 0 g. 50 de carbonate de calcium et de 5 cc. d'acide chlorhydrique, puis portée à l'ébullition. Dès que le liquide commence à bouillir, on ajoute 5 cc. de solution de thiosulfate de sodium au dixième; le sulfure de mercure-II noir se forme après un court instant. On neutralise alors la solution en ajoutant prudemment une solution concentrée de carbonate de sodium, jusqu'à cessation d'effervescence; le précipité de carbonate de calcium formé adsorbe ainsi le sulfure de mercure colloïdal.

Le liquide chaud est alors versé dans un grand verre; on lui adjoint les eaux de lavage; il est commode d'employer dans ce but des vases cylindriques en Pyrex de 1 lit. $\frac{1}{2}$.

Au bout de deux heures environ, après complet refroidissement, le précipité constitué par le sulfure de mercure-II, adsorbé dans le poids de carbonate de calcium initialement mis en œuvre, est entièrement déposé au fond du vase et surmonté d'un liquide incolore et limpide qu'il est aisé de siphonner en majeure partie sans entraîner de dépôt.

Le précipité doit alors être séparé du liquide restant. La centrifugation exigeant des tubes trop gros, j'ai eu recours à la filtration sur creusets de Gooch, ou sur creusets de verre à paroi filtrante en verre poreux. Afin de pouvoir séparer ultérieurement d'une manière commode le précipité de carbonate de calcium chargé de sulfure de mercure, j'ai disposé les creusets de Gooch, ou les creusets en verre, comme je l'ai indiqué précédemment dans l'étude de la réduction des sels de mercure au moyen de l'acide hypophosphoreux (p. 26),

avec toutefois cette différence que le colmatage a été obtenu avec du carbonate de calcium et non du sulfate de baryum.

Le précipité de sulfure de mercure-II et de carbonate de calcium est alors filtré, à l'aide d'une légère dépression, sur les creusets ainsi disposés, puis lavé à l'eau distillée, enfin essoré en le laissant traverser par le courant d'air produit par l'aspiration de la trompe. Le creuset est desséché à froid, pendant douze heures environ, dans le vide sulfurique. Après ce temps, le gâteau formé par le revêtement de craie pure et le précipité de carbonate de calcium chargé de mercure a généralement subi, par la dessiccation, un début de retrait; un léger choc suffit, le plus souvent, pour faire tomber, sur un papier glacé, la pastille contenant le sulfure de mercure.

Cet ensemble d'opérations a donc eu pour effet de concentrer sous un faible volume, le mercure disséminé dans le grand volume de liquide initial.

Les réactifs utilisés sont des plus courants, et en particulier il n'a pas été fait appel à l'emploi moins commode de l'hydrogène sulfuré. Cette technique permet, en outre, de ne pas utiliser la méthode électrolytique qui nécessite un appareillage spécial et peu répandu.

II. — Dosage du mercure.

La pastille de carbonate de calcium retenant les traces de sulfure de mercure est déposée dans une fiole d'Erlenmeyer de 200 cc. environ, bouchant à l'émeri, et traitée par 4 à 5 cc. d'acide chlorhydrique. Il est bon de laver les parois du creuset avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, de le rincer d'un jet de pissette, et de joindre les eaux de lavage dans la fiole.

On ajoute alors 5 cc. d'eau bromée, préparée selon la formule suivante :

Brome	5 cc.
Bromure de potassium	25 g.
Eau distillée q. s. p.	100 cc.

Le sulfure de mercure-II est oxydé et solubilisé. En même temps, il se forme des traces de bromure de soufre, par action du brome sur le soufre du précipité; ce corps est détruit par l'eau pour donner à nouveau des traces de soufre colloïdal. Lorsque le sulfure a complètement disparu, on ajoute d'abord 2 cc. de solution de formaldéhyde à 40 p. 100, et on mélange; on verse ensuite 5 cc. de lessive d'hydroxyde de sodium, et on agite de nouveau.

Dans ces conditions, le formol s'oxyde à la fois sous l'action du brome qui passe à l'état de bromure, et du sel de mercure, qui est réduit à l'état métallique. Cet ensemble d'opération; dissolution du mercure, précipitation et réduction du sel de mercure formé, a donc été réalisé à froid; les pertes par volatilisation sont ainsi évitées.

De même que dans la technique d'oxydation des iodures à l'état d'iodates par le brome, l'ordre d'introduction du formol et de la lessive d'hydroxyde de sodium, en vue de la destruction de l'excès de brome, ne doit pas être inversé. En effet, en ajoutant d'abord l'alcali, le brome en excès passerait à l'état d'hypobromite, qui subirait une conversion partielle en bromate. Tandis que l'hypobromite réduit partiellement les sels de mercure-II en milieu alcalin, le bromate reste inaltéré; si donc on venait à appliquer la technique de Rupp et Lehmann, en fin d'opération, lorsque le mercure réduit aurait été transformé en iodure de mercure-II par l'iode en milieu acétique et en présence d'iodure de potassium destiné à dissoudre l'iodure de mercure formé à l'état d'iodomercurate, le bromate libérerait de l'iode à partir de l'iodure alcalin et fausserait le dosage iodométrique du mercure.

Après réduction totale du mercure, le mélange est additionné de 5 cc. d'acide acétique; le milieu devient franchement acide. On ajoute alors 2 cc. de solution d'iodure de potassium au cinquième, et 20 cc. de solution d'iode N/50.

Lorsque le mercure est totalement dissous, on ajoute 1 cc. d'acide chlorhydrique au cinquième, et on titre l'iode en excès au moyen d'une solution de thiosulfate de sodium N/50, en présence d'empois d'amidon, ajouté en fin d'opération.

Soient n cc. versés :

$$(20-n) \times 0 \text{ g. } 002 = \text{Hg dans la prise d'essai.}$$

Dans le cas où l'on emploierait, pour plus de sensibilité, la méthode de dosage du mercure basée sur sa dissolution sous forme d'iodure et sur la transformation de l'iodure en iodate, on ajouterait à la solution de mercure dans l'eau bromée, obtenue comme il vient d'être indiqué, les doses de formol et d'hydroxyde de sodium prescrites, et l'on continuerait le dosage suivant la technique relatée dans le précédent chapitre (p. 41).

En résumé, cette technique réalise, dans un premier temps, la concentration du mercure sous forme de sulfure adsorbé dans le carbonate de calcium et, dans un second temps, son dosage par la méthode iodométrique. Elle présente l'avantage de permettre le dosage volumétrique de faibles quantités de mercure dissous dans de grands volumes de liquide.

III. Application au dosage du mercure dans les liquides et tissus biologiques.

Je me suis efforcé de rendre la méthode que je viens d'exposer applicable au dosage de petites quantités de mercure dans les liquides biologiques et dans les tissus, en la combinant à un procédé de destruction approprié des matières organiques.

Appliqués dans le cas du mercure, on sait que les procédés de destruction utilisés dans l'analyse toxicologique pour la recherche des poisons minéraux, entraînent des pertes importantes par suite de la volatilité des composés de ce métal, et de leur facile entraînement par la vapeur d'eau. La technique qu'il convient d'employer doit nécessairement comporter toutes les précautions utiles, pour qu'à la température de l'ébullition les pertes soient évitées.

Urine. — La technique suivie est celle qui a déjà été em-

ployée par de nombreux auteurs, notamment par M. Fabre [17] et M. Vitte [46] dans leurs recherches sur le dosage du mercure dans les urines; à signaler seulement l'addition initiale de carbonate de calcium, destiné à fournir en fin d'opération le précipité adsorbant.

Un litre d'urine est introduit dans un ballon de 2 litres environ. On ajoute 0 g. 50 de carbonate de calcium, 100 cc. d'acide chlorhydrique et 2 à 3 grammes de chlorate de potassium. Le ballon est muni d'un réfrigérant ascendant; on porte à l'ébullition, et on introduit par petites portions, au cours de l'opération, du chlorate de potassium jusqu'à concurrence de 5 grammes environ. La destruction s'effectue en moins d'une heure, et fournit un liquide presque incolore dans lequel le mercure est à l'état de sel.

On laisse refroidir légèrement. Le liquide est alors neutralisé au moyen de lessive d'hydroxyde de sodium, que l'on verse par le réfrigérant, puis acidifié par 5 cc. d'acide chlorhydrique. On porte à l'ébullition, et dès que le liquide commence à bouillir, on ajoute 5 cc. de solution au dixième de thiosulfate de sodium : le sulfure de mercure-II se forme; on laisse bouillir cinq à dix minutes, puis on arrête l'ébullition et on laisse refroidir légèrement. On neutralise alors la solution en versant par le réfrigérant ascendant, et avec prudence, une solution concentrée de carbonate de sodium jusqu'à cessation d'effervescence.

Cet ensemble d'opérations a donc eu pour effet de réaliser d'abord la destruction de la matière organique, puis la précipitation et l'adsorption du mercure.

Le mélange est transvasé dans un vase cylindrique de 2 litres et on laisse déposer; on filtre sur creuset, comme il a été indiqué ci-dessus, dans le cas du dosage du mercure en solution aqueuse.

Après dessiccation du creuset dans le vide sulfurique, la pastille de carbonate de calcium contenant le sulfure de mercure est détachée sur un papier glacé, puis introduite dans un tube à centrifuger de 15 cc. environ. On dissout le carbo-

nale de calcium avec le moins possible d'acide chlorhydrique, et on ajoute 1 cc. d'eau bromée concentrée, répondant à la formule précédente (p. 47). Le sulfure de mercure est solubilisé. On ajoute alors 1 cc. de solution de sulfate de sodium au dixième, et 0 cc. 5 de solution de chlorure de baryum au dixième, pour former un précipité de sulfate de baryum qui entraîne avec lui le soufre tenu en suspension dans le liquide; la clarification du liquide se fait par centrifugation et l'on obtient une solution parfaitement limpide. Celle-ci, ainsi que les eaux de lavage du tube, est traitée en vue du dosage du mercure.

Pour ce dosage, on peut utiliser soit la méthode de Rupp et Lehmann; mais dans le cas de faibles doses, inférieures à 5 milligrammes, il est avantageux de recourir à la méthode exposée au chapitre II, c'est-à-dire de transformer le mercure en iodure, puis celui-ci en iodate, et de titrer finalement l'iode libéré par celui-ci en présence d'iodeure en milieu acide.

Les expériences suivantes ont été effectuées :

La première a porté sur 1 litre d'urine additionnée de 0 g. 005 de mercure. Après séparation de celui-ci et dissolution dans 25 cc. de solution d'iode N/50, le dosage de l'iode en excès par la méthode de Rupp et Lehmann a nécessité 22 cc. 6 de solution de thiosulfate de sodium N/50, ce qui conduit pour le dosage du mercure à une différence de 2 cc. 4, qui correspond à un poids de mercure :

$$x = 0,002 \times 2,4 = 0 \text{ g. } 0048.$$

La seconde portait sur une urine renfermant 0 g. 010 de mercure. J'ai dû verser 20 cc. 15 de la solution de thiosulfate de sodium, d'où une différence de 4 cc. 85, ce qui correspond à une quantité de mercure :

$$x = 0,002 \times 4,85, \text{ soit } 0 \text{ g. } 0097.$$

Tissus. — Le meilleur procédé de destruction des matières organiques est de beaucoup celui qui a été mis spécialement

au point par M. Vitte [47] en vue du dosage du mercure en toxicologie :

Un poids de 200 grammes de la substance finement divisée est mis en contact avec 160 cc. d'acide azotique à 40° B., pendant quatre jours, dans un ballon à long col de 2 litres, et on agite la masse de temps en temps.

On ajoute ensuite 8 cc. d'acide sulfurique pur, on adapte le réfrigérant ascendant, et on chauffe. Dès que l'attaque commence, il suffit de chauffer très légèrement; on laisse ainsi digérer une à deux heures jusqu'à ce que la substance soit dissoute.

Après refroidissement, on décante le liquide. La graisse restée dans le ballon est lavée deux ou trois fois avec de l'eau distillée tiède, et les eaux de lavage sont réunies au liquide précédent.

Le liquide total est introduit dans un ballon de 2 litres, neutralisé par de la lessive d'hydroxyde de sodium, puis acidifié par 100 cc. d'acide chlorhydrique; on ajoute 5 à 6 grammes de chlorate de potassium. Après avoir adapté le réfrigérant, on porte à une légère ébullition que l'on maintient une heure environ en ajoutant par le haut du réfrigérant durant l'opération quelques grammes de chlorate de potassium. Au bout de ce temps, le liquide a une teinte jaune plus ou moins pâle; on laisse refroidir et on filtre.

Le liquide est alors traité comme il est indiqué ci-dessus à propos du liquide provenant de la destruction de l'urine.

Après précipitation du mercure, filtration et dessiccation du filtre dans le vide, la pastille de carbonate de calcium retenant le sulfure de mercure est traitée successivement, dans un tube à centrifuger, suivant la technique déjà indiquée, par l'acide chlorhydrique et l'eau bromée concentrée. On ajoute 1 cc. de la solution de sulfate de sodium au dixième et 0 cc. 5 de la solution de chlorure de baryum au dixième; on centrifuge et on lave.

L'ensemble de la solution limpide et des eaux de lavage est traitée, en vue du dosage du mercure, selon l'une des

méthodes étudiées dans ce travail. La méthode basée sur la transformation en iodate de l'iode fixé par le mercure à l'état d'iode de mercure-II est particulièrement indiquée dans le cas du dosage du mercure dans les tissus où l'on ne rencontre le plus souvent que de faibles doses de mercure.

Il suffit pour cela d'additionner la solution renfermant le mercure à doser de 2 cc. de solution de formaldéhyde à 40 p. 100, de 5 cc. de lessive d'hydroxyde de sodium et de 0 g. 10 de carbonate de calcium; on centrifuge, puis on lave le précipité jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres. Le précipité qui contient le mercure réduit, attaqué goutte à goutte par de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à cessation d'effervescence, est chassé à l'aide d'un jet de pissette dans une capsule de verre, puis délayé dans 5 cc. d'une solution d'iode N/50. Après dissolution du mercure, l'iode en excès est éliminé par chauffage au bain-marie. L'iode qui reste en solution, combiné à l'état d'iodures de mercure et de potassium, est, après oxydation à l'état d'iodate, titré comme il a été indiqué au chapitre précédent (p. 39 et 40).

Deux expériences ont été effectuées sur 200 grammes de foie, additionnés dans l'une de 1 milligramme, dans la seconde de 2 milligrammes de mercure.

Dans chaque essai, le mercure réduit, séparé suivant la technique qui vient d'être indiquée, a été traité par 5 cc. de solution N/50 d'iode. Après combinaison et élimination de l'iode en excès par chauffage au bain-marie, l'oxydation de l'iodure de mercure et de l'iodure de potassium a été effectuée au moyen du brome, enfin l'iodate formé a été titré selon la technique exposée ci-dessus (p. 40).

Un essai témoin, effectué selon la même méthode, destiné au titrage de l'iodure alcalin tenu en dissolution dans 5 cc. de la liqueur d'iode employée, a nécessité 45 cc. 1 de solution N/50 de thiosulfate de sodium.

Dans l'essai comportant 0 g. 001 de mercure, le volume de solution de thiosulfate de sodium employé au titrage final

était de 47 cc. 4. La quantité de mercure retrouvée est ainsi égale à :

$$0,0004 \times (47,4 - 45,1) = 0 \text{ g. } 000,92,$$

au lieu de 0 g. 001.

Dans le second essai, qui comporte l'introduction de 0 g. 002 de mercure, il a été employé 49 cc. 9 de solution N/50 de thiosulfate de sodium, d'où un poids de mercure dosé égal à :

$$0,0004 \times (49,9 - 45,1) = 0 \text{ g. } 001,92,$$

au lieu de 0 g. 002.

CHAPITRE IV

METHODE DIAPHANOMETRIQUE APPLICABLE A LA RECHERCHE ET A L'EVALUATION DE TRES PETITES QUANTITES DE MERCURE. APPLICATION A L'ANALYSE TOXICOLOGIQUE.

Les méthodes étudiées dans les précédents chapitres conviennent au dosage volumétrique du mercure lorsqu'on les applique à des prises d'essais contenant des quantités de mercure de l'ordre du milligramme. Elles deviennent inapplicables pour des doses inférieures, de l'ordre du centième et, même, du millième de milligramme; il est dès lors nécessaire de faire appel à des méthodes colorimétriques ou diaphanométriques.

De nombreuses techniques préconisées dans ce but ont été étudiées spécialement en vue de l'évaluation de très petites quantités de mercure, en toxicologie. Dans la plupart, le mercure est déposé sur une lame métallique; on le caractérise ensuite, ou bien au moyen de la formation d'iodure rouge, ou bien en utilisant ses propriétés réductrices à l'égard de l'azotate d'argent ammoniacal.

Le dépôt de mercure est obtenu à l'aide de couples électrolytiques comme dans le procédé Mayençon et Bergeret, soit encore par électrolyse, ainsi que l'a indiqué Kohn-Abrest, soit, plus simplement, au moyen d'une simple lame métallique, de cuivre par exemple. C'est ce dernier procédé que Merget [48], en particulier, a mis à profit dans sa méthode de recherche du mercure, ce métal étant ensuite caractérisé au moyen de papier à l'azotate d'argent ammoniacal sur lequel il laisse une trace noire d'argent réduit. Cette méthode, dont une adaptation a été étudiée récemment par M. Vitte [49], en vue de l'évaluation de traces de ce métal en toxicologie, se montre d'une extrême sensibilité; le seul reproche

qu'on puisse lui faire, c'est d'exiger un temps assez long pour réaliser le dépôt du mercure contenu dans les solutions traitées et, en outre, de ne pas garantir le dépôt de la totalité de ce métal.

Ces inconvénients seraient évités dans une méthode utilisant un réactif de précipitation du mercure susceptible de l'amener à faible dose sous forme d'un précipité nettement perceptible se prêtant à une évaluation diaphanométrique.

On a d'ailleurs utilisé pour mettre en évidence de très petites quantités de mercure soit sa précipitation sous forme d'iodure rouge, soit celle d'iodomercurates. C'est ainsi que Denigès [50] a fait connaître récemment une technique qui permet de déceler, sous forme d'iodure, le mercure à la concentration de 0 g. 04 par litre. Au lieu d'utiliser pour insolubiliser le mercure une solution d'iodure de potassium dont un excès rendrait soluble l'iodure de mercure, il se sert comme réactif d'une solution d'iodure de potassium saturée d'iodure de mercure-II. Cette solution réagit sur un sel de mercure suivant l'équation :



sans que l'on ait à craindre la redissolution du précipité d'iodure rouge dans un excès de réactif, puisque celui-ci en est saturé. La réaction est encore sensibilisée par le fait que la quantité d'iodure de mercure-II correspondant au mercure à déceler est doublée d'une quantité égale provenant du réactif.

La formation d'un iodure complexe a été utilisé par M. Golse [51] pour identifier le mercure dans le cyanure mercurique. Ce sel ne donne pas avec l'iodure de potassium de précipité d'iodure de mercure-II; celui-ci restant en solution sous forme d'un complexe soluble; mais ce dernier étant dissocié en milieu acide, il suffit d'acidifier la solution pour séparer l'iodure de mercure-II. En pratique, celui-ci est rarement précipité si le mercure est en très petite quantité, car l'iodure de potassium, introduit le plus souvent en excès,

le solubilise à l'état d'iodure mercurico-potassique. Mais, en revanche, cet iodure complexe peut-être caractérisé, en milieu neutre ou acide, par addition d'un sel d'alcaloïde ou d'une base jouissant, comme les alcaloïdes, de la propriété de fournir des iodomercurates insolubles. M. Golse a utilisé dans ce but l'antipyrine.

On peut rapprocher de ce mode de recherche du mercure la technique donnée par Spacu et Suciù [32] en vue de la caractérisation et du dosage gravimétrique de petites quantités de mercure. Le métal y est insolubilisé sous forme d'iodomercurate de cuivre et d'éthylène-diamine.

La très faible solubilité des iodomercurates d'alcaloïdes et l'intensité du louche qui résulte de leur production à dose minime ont déjà été utilisés non seulement pour la recherche, mais aussi pour le dosage soit volumétrique, soit diaphanométrique, de l'albumine et des substances alcaloïdiques. On peut, pour de très petites quantités de mercure, prévoir la possibilité d'une application analogue, le métal pouvant être amené aisément à l'état d'iodomercurate insoluble, soit par addition d'une solution d'iodhydrate d'alcaloïde, ou de deux solutions : l'une d'iodure alcalin, l'autre d'un sel quelconque d'alcaloïde.

J'ai cherché, avec M. Golse, à tirer parti de ce mode de précipitation du mercure pour le doser, soit volumétriquement, soit diaphanométriquement. Dans le premier cas, la dose de métal étant proportionnelle au poids du précipité et, nécessairement, au poids des différents constituants de celui-ci, on pourrait la déduire de la quantité d'iode qui lui est combinée dans le précipité.

La composition des précipités qui résultent de l'addition d'une solution iodomercurique à des solutions de sels d'alcaloïdes peut être rapportée, suivant l'alcaloïde auquel on s'adresse, à plusieurs types de formules générales qui admettent chacune une proportionnalité déterminée entre le nombre d'atomes d'iode et de mercure combinés à une molécule d'alcaloïde.

La composition des différents iodomercurates d'alcaloïdes a été étudiée à diverses reprises, notamment par MM. François et Blanc [53] et Maricq [54]. Si l'on représente par le symbole Alc. une molécule d'alcaloïde, les divers iodomercurates d'alcaloïdes répondent, en effet, à l'une des formules suivantes :



Dans ces diverses formules, l'iode et le mercure se trouvent respectivement associés dans les rapports :

$$\frac{5\text{I}}{2\text{Hg}}, \frac{8\text{I}}{3\text{Hg}}, \frac{3\text{I}}{1\text{Hg}} \text{ et } \frac{4\text{I}}{1\text{Hg}}.$$

Si l'on se propose d'évaluer la quantité de mercure en fonction de la quantité d'iode entraînée dans le précipité, c'est évidemment à un alcaloïde auquel correspond un iodomercurate du type (4) qu'il convient de s'adresser comme agent de précipitation, puisqu'il fournit le rapport le plus élevé entre l'iode et le mercure simultanément précipités.

A ce type répond en particulier à l'iodomercurate de quinine. L'emploi des sels de quinine, comme de tous sels d'alcaloïdes dont les iodomercurates répondent à la formule $\text{I}^2\text{Hg}, 2\text{Alc.}, 2\text{III.}$, assure donc théoriquement à la méthode envisagée le maximum de sensibilité.

Mais l'expérience montre que l'on ne parvient pas à réaliser la précipitation quantitative du mercure lorsqu'on additionne la solution renfermant ce métal à l'état de sel, soit d'une solution d'iodhydrate d'alcaloïde, soit d'un mélange d'iodure alcalin et d'un sel soluble d'alcaloïde. Un système d'équilibre intervient entre l'iodomercurate d'alcaloïde et ses générateurs, de sorte que la quantité d'iode précipité n'est pas proportionnelle à la quantité de mercure en expérience. Ceci s'oppose donc à toute méthode de dosage du mercure

dans laquelle l'insolubilisation de ce métal sous forme d'iodomercurate serait supposée quantitative.

On peut cependant fonder sur la production des iodomercurates d'alcaloïdes un mode d'évaluation extrêmement sensible de très faibles quantités de mercure, basé sur l'appréciation du trouble qui résulte de la formation de traces d'iodomercurates d'alcaloïdes, appréciation qu'il est facile de réaliser par rapport à des étalons.

Des considérations d'ordre expérimental nous ont guidé dans le choix de l'alcaloïde à utiliser en vue de la précipitation du mercure. La quinine et la strychnine sont ceux qui, en présence de très faibles quantités de mercure, nous ont donné les troubles les plus appréciables. Nous avons accordé la préférence à la strychnine, car l'iodomercurate de quinine, lorsqu'il est formé à dose minime, est influencé par de très faibles concentrations en acide, qui peuvent même suffire à le faire disparaître s'il n'est qu'à l'état de traces. Celui de strychnine, beaucoup moins sensible, reste insoluble dans les mêmes conditions.

I. — Recherche et évaluation directes de très petites quantités de mercure.

Le cas le plus simple est celui où l'on part directement d'une solution aqueuse d'un sel de mercure, par exemple une solution de sublimé.

La précipitation du mercure à l'état d'iodomercurate de strychnine nécessite comme réactif soit une solution d'iodhydrate de strychnine, soit deux solutions : l'une d'iodure alcalin, l'autre de sulfate de strychnine.

L'iodomercurate de strychnine répond à la composition donnée par la formule : $I^2Hg, C^{21}H^{22}N^2O^2, 1H$. On en déduit que pour précipiter une dose de mercure déterminée, soit 4 milligramme, il faut théoriquement faire intervenir le sulfate de strychnine et l'iodure de potassium en quantités au moins égales à 2 mg. 16 pour le sulfate de strychnine et à

2 mg. 49 pour l'iodure. A noter qu'en vue de diminuer l'action dissolvante de l'iodure alcalin sur le précipité d'iodomercure de strychnine, il convient de faire agir l'alcaloïde en assez grand excès.

Ces considérations nous ont amené à utiliser comme réactifs :

- a) Une solution de sulfate de strychnine à 2 g. 50 pour 100 cc.;
- b) Une solution d'iodure de potassium à 0 g. 50 pour 100 cc.

En faisant des essais avec des solutions de plus en plus diluées de sublimé, nous avons reconnu qu'un trouble très accentué, rendant le mélange presque opaque, résulte de l'addition de 0 cc. 1 de chacun de ces réactifs à 0 mg. 01 de mercure dissous sous forme de chlorure de mercure-II dans 1 cc. de solution. Un louche encore très net apparaît lorsque la dose de mercure contenue dans le même volume n'est que de 0 mg. 002; pas de louche sensible avec 0 mg. 001, à moins que l'on éclaire le mélange à l'aide de la lumière émise par un ruban de magnésium porté à l'incandescence.

Les réactions peuvent être effectuées et interprétées commodément dans des tubes à hémolyse, avec lesquels il est facile de constituer une série d'étalons correspondant à des quantités déterminées de mercure, le millième de milligramme étant pris comme unité.

La technique extrêmement simple qui vient d'être indiquée permet donc de caractériser le mercure sur 1 cc. seulement d'une solution à 2 milligrammes par litre et se prête, en outre, à une évaluation rapide de très faibles concentrations de ce métal.

II. — Cas de grandes dilutions.

On peut avoir à évaluer des doses de mercure de l'ordre de celles que la technique précédente permet de mettre en évidence, mais portées à des dilutions plus élevées. Dans ce

cas, il est indispensable de procéder à une concentration préalable. Nous avons dans ce but institué le procédé suivant, applicable à des quantités de mercure de l'ordre de 0 mg. 003 dissoutes dans des volumes de liquide pouvant atteindre 25 centimètres cubes :

1° Le mercure, dissous sous forme de sel de mercure-II, est d'abord précipité à l'état métallique; aux doses indiquées, il serait impossible de recueillir le dépôt de mercure s'il n'était englobé dans un précipité suffisamment volumineux. Cette condition, en même temps que la réduction du mercure à l'état métallique, est obtenue en prenant comme agent de précipitation le réactif de Bougault, qu'on fait agir sur la solution préalablement additionnée d'une quantité convenable d'anhydride arsénieux. La réduction porte à la fois sur ce composé et sur le sel de mercure : on obtient ainsi un précipité d'arsenic dans lequel les traces de mercure contenues dans la solution ainsi traitée se trouvent entraînées;

2° Le précipité d'arsenic et de mercure est, après lavage, traité par le brome qui oxyde l'arsenic à l'état d'acide arsénique et fait passer le mercure à l'état de bromure de mercure-II. Après élimination du brome en excès, le sel de mercure est amené à la dilution convenable en vue du dosage néphélométrique.

Technique. — On peut s'adresser à des solutions de sel de mercure-II dont la concentration en mercure est seulement de l'ordre du dixième de milligramme.

On en prendra un volume pouvant atteindre 25 cc. dans le cas des plus faibles concentrations, qu'on introduit dans un tube en Pyrex de 2 centimètres de diamètre. On ajoute 1 cc. de la solution suivante :

Anhydride arsénieux	1 g.
Lessive d'hydroxyde de sodium.....	5 cc.
Eau distillée q. s. p.....	1.000 cc.

Le mélange est additionné de 25 cc. de réactif de Bougault et de 1 goutte de solution décimale d'iode destiné à cata-

lyser la réduction de l'anhydride arsénieux. On adapte le tube à un réfrigérant ascendant et on le porte pendant vingt minutes dans un bain d'eau maintenue à l'ébullition.

On a ainsi un précipité constitué par 0 mg. 73 d'arsenic métalloïdique, avec en plus la petite quantité de mercure précédemment dissoute dans le volume de solution mis en expérience.

On laisse refroidir et on sépare le précipité dans un tube à centrifuger. Après l'avoir complètement égoutté, on le lave à trois reprises avec 10 cc. d'eau distillée en ayant soin, après chaque centrifugation, d'égoutter le tube aussi complètement que possible.

On fait alors tomber dans le tube 1 goutte de brome dont on assure le contact avec le précipité en la promenant sur les parois. La combinaison est immédiate. Lorsqu'on s'est assuré qu'il ne reste aucune parcelle de précipité non attaquée, il suffit, pour se débarrasser de l'excès de brome, d'abandonner le tube en position horizontale. Au bout de peu de temps, la presque totalité du brome restant s'est évaporée spontanément. On peut activer cette évaporation en s'aidant d'un courant d'air obtenu par aspiration à la trompe. Il suffit pour cela d'adapter au tube à centrifuger, dans lequel on a effectué la réaction, un bouchon à deux trous muni de deux petits tubes courbés à angle droit : l'un plongeant à peu de distance du fond du tube, l'autre dépassant à peine le bouchon et mis en relation avec une trompe à eau.

Pour amener l'élimination d'une dernière trace de brome qui, lors de l'addition de la solution de strychnine, attaquerait l'alcaloïde et provoquerait l'apparition d'un trouble dû à la formation de produits d'oxydation insolubles, on ajoute 0 cc. 1 de la solution d'anhydride arsénieux précédemment employée. On a alors un mélange acide (acides arsénique et bromhydrique) qu'il convient d'amener au voisinage de la neutralité.

On ne peut se servir comme indicateur d'une solution alcoolique de phthaléine qui donnerait un trouble avec l'eau.

Nous nous sommes servi d'une solution de phtaléine dans de l'eau faiblement alcaline préparée de la manière suivante :

Dans une petite fiole d'Erlenmeyer, on dissout à chaud 0 g. 01 de phtaléine avec 1 cc. de lessive d'hydroxyde de sodium et 20 à 30 cc. d'eau distillée. On complète après refroidissement au volume de 100 cc. dans un ballon jaugé à cette contenance.

Le mélange contenu dans le tube à centrifuger est additionné de 0 cc. 1 de cette solution et de 1 goutte de solution normale d'hydroxyde de sodium, ce qui suffit à le faire passer à l'alcalinité.

On a ainsi un faible volume de liquide légèrement coloré en rose, dans lequel on verse goutte à goutte, au moyen d'une pipette de 1 cc. graduée en dixième de centimètre cube, une solution décimale d'acide sulfurique, jusqu'à décoloration de l'indicateur. On ajoute encore un excès de 0 cc. 1 de la liqueur acide, et on note le volume versé.

De nombreux essais ont montré que l'introduction d'un léger excès d'acide était nécessaire. En effet, lorsqu'on se borne à verser strictement la quantité qui assure la décoloration de la phtaléine, il subsiste une faible alcalinité, non révélée par cet indicateur, mais suffisante pour provoquer, après l'addition du sulfate de strychnine, l'apparition d'un léger précipité micro-cristallin d'alcaloïde. Cette précipitation est empêchée par l'excès de 0 cc. 1 d'acide sulfurique décimormal qu'on a eu soin d'introduire dans le mélange décoloré.

L'ensemble des réactifs successivement ajoutés dans le tube à centrifuger, en présence du bromure de mercure-II, atteint quelques dixièmes de centimètre cube. On complète à 1 cc. avec de l'eau distillée et on ajoute ensuite 0 cc. 1 de la solution de strychnine. On ne doit alors percevoir aucun trouble. Dans le cas cependant où le mélange ne serait pas parfaitement limpide, on le clarifie par centrifugation. Au moyen d'un tube très effilé, on enlève le liquide clair, que la centrifugation ait été ou non nécessaire, et on le fait passer

en totalité dans un tube à hémolyse. On termine en mélangeant avec 0 cc. 1 de la solution d'iodure de potassium à 0 g. 50 p. 100.

La présence du mercure se révèle alors par un trouble dû à la formation de l'iodomercurate de strychnine. Son évaluation se fait par comparaison avec des étalons obtenus dans les mêmes conditions.

En opérant comme il vient d'être indiqué, la limite minimum de sensibilité de la méthode se trouve élevée à environ 0 mg. 004 à 0 mg. 005 de mercure. Pour cette raison, il est nécessaire que les étalons soient préparés à partir de doses de mercure précipitées à l'acide du réactif de Bougault dans des conditions de dilution identiques à celles qui ont été appliquées à la solution soumise au dosage. Les précipités d'arsenic et de mercure sont ensuite traités de la même façon que le précipité dans lequel est englobé le mercure à doser.

Le procédé qui vient d'être décrit en vue de la concentration de petites quantités de mercure permet donc de déceler rapidement ce métal par précipitation à l'état d'iodomercurate de strychnine et de l'évaluer à partir de 0 mg. 005. Il est applicable même lorsque ces doses se trouvent en solution dans 25 cc. de liquide, soit à des concentrations atteignant à peine 0 mg. 2 par litre.

APPLICATION A L'URINE. — J'ai fait l'essai de cette technique pour déceler et évaluer de très petites quantités de mercure dans les liquides et dans les tissus biologiques. Beaucoup plus sensible que les méthodes volumétriques précédentes, elle permet de n'opérer que sur des prises d'essai réduites. Ainsi est-il possible d'en faire usage sur 25 cc. d'urine renfermant du mercure à la concentration de 0 mg. 2 par litre.

On réalise au réfrigérant ascendant une destruction préalable des matières organiques, en procédant en tous points comme je l'ai indiqué dans le cas de la méthode volumétrique (p. 50). Il suffit de réduire les concentrations en acide chlorhydrique et en chlorate de potassium en tenant compte

du volume de produit traité. Toutefois, comme la méthode ne nécessite pas ici la concentration du mercure dans un précipité, mais s'applique sur la solution mercurique, il est nécessaire que celle-ci soit exempte de substances oxydantes que réduirait le réactif de Bougault. Aussi doit-on éliminer toutes traces de chlore après destruction. On y parvient, sans avoir à prolonger la durée du chauffage, en faisant passer dans le liquide refroidi un courant d'anhydride sulfureux; on chasse l'excès de celui-ci en faisant bouillir le liquide au réfrigérant à reflux : au bout de quelques instants, l'élimination est complète; elle exige un temps beaucoup moins long que celui qui aurait été nécessaire pour l'élimination du chlore. Le liquide refroidi est alors prêt à recevoir l'anhydride arsénieux et le réactif de Bougault en vue de la séparation et du dosage éventuel du mercure.

Des essais effectués sur des urines m'ont permis de retrouver et d'évaluer le mercure sans pertes appréciables, à des concentrations variant de 0 mg. 2 à 1 milligramme par litre.

CONCLUSIONS

Je me suis efforcé dans ce travail de préciser les conditions qui permettent de réaliser, au moyen des réducteurs, une séparation rigoureuse du mercure dissous à l'état de sel de mercure-II, puis de doser le mercure réduit à l'aide de méthodes suffisamment sensibles pour s'appliquer à de très petites quantités de ce métal.

I. — J'ai reconnu que l'action des réducteurs les plus couramment employés est conditionnée par le taux d'alcalinité ou d'acidité du milieu, et j'ai fixé les concentrations limites, soit en alcali, soit en acide, à partir desquelles la réduction est régulière et totale.

Parmi les réactifs qui, en milieu alcalin, amènent le mercure à l'état métallique, j'ai retenu le formol et l'eau oxygénée. Ces deux réactifs n'assurent une séparation quantitative du mercure qu'en présence d'une alcalinité au minimum normale; j'ai étudié également le chlorure d'étain-II et l'acide hypophosphoreux, soit à l'état d'hypophosphite, soit à l'état libre, réducteurs dont l'action s'exerce en milieu acide. Le premier exige une acidité minimum 2,5 N; pour le second, il suffit d'une acidité N/4. Dans le cas de l'acide hypophosphoreux, un excès d'acidité ne nuit pas à la réduction, et l'emploi du réactif de Bougault (solution chlorhydrique d'acide hypophosphoreux) donne des résultats satisfaisants.

De ces réactifs, j'ai retenu le formol, en raison de la commodité de son emploi et de la rapidité de son action.

II. — Je me suis limité à l'emploi des méthodes iodométriques, pour le dosage du mercure réduit, et j'ai tout d'abord fait appel à la méthode de Rupp et Lehmann qui consiste

à dissoudre le mercure préalablement séparé par le formol, à l'aide d'une solution titrée d'iode employée en excès, et à titrer la quantité d'iode non fixée par le mercure. En faisant usage d'une solution N/50 de thiosulfate de sodium, on dose ainsi exactement des quantités de mercure de l'ordre du milligramme.

III. — Dans le but d'évaluer iodométriquement des plus petites quantités de mercure, j'ai établi une méthode plus sensible qui consiste à transformer le métal en iodure de mercure-II, puis à amener l'iode ainsi combiné à l'état d'iodate. La détermination de celui-ci, à l'aide d'une solution N/50 de thiosulfate de sodium permet le dosage de quantités de mercure de l'ordre du dixième de milligramme.

IV. — J'ai tout d'abord employé, pour effectuer la conversion en iodate, de l'iode combiné au mercure, le procédé d'oxydation permanganique mis au point par Bernier et Péron, en vue du dosage de petites quantités d'iodures. Je lui ai ensuite substitué une méthode personnelle, plus rapide, dans laquelle l'oxydation est réalisée au moyen du brome. L'adaptation de cette méthode au dosage du mercure a l'avantage d'être d'une exécution rapide, tout en fournissant une sensibilité du même ordre que la méthode d'oxydation permanganique.

V. — J'ai envisagé l'application de ces méthodes au dosage de petites quantités de mercure dissoutes dans de grands volumes de liquide. Dans ce but, j'ai étudié un mode opératoire rapide qui comporte la précipitation et l'entraînement par adsorption du métal sous forme de sulfure de mercure-II, puis, permet de le faire passer en solution dans un faible volume de liquide, sur lequel il est alors facile d'effectuer les opérations de réduction et de dosage.

VI. — En vue du dosage toxicologique du mercure, j'ai expérimenté l'ensemble des techniques précédentes à de

l'urine et à des tissus dans lesquels du mercure avait été introduit à faibles doses; celles-ci ont pu être retrouvées sans pertes appréciables.

VII. — Enfin pour de très petites quantités de mercure, que ne peuvent atteindre les méthodes volumétriques, j'ai indiqué un procédé de recherche et de dosage diaphanométrique, basé sur l'intensité du trouble produit par la formation d'iodo-mercurate de strychnine, à partir des traces de mercure à évaluer.

VIII. — J'ai obtenu des résultats satisfaisants, en l'adaptant à l'analyse toxicologique, dans le cas d'urine additionnée de quantités connues de mercure.

Les méthodes exposées apportent une simplification à l'analyse quantitative de petites doses de mercure, en particulier à l'analyse toxicologique, en permettant de remplacer la séparation électrolytique du métal par l'emploi du formol comme réducteur, emploi qui, convenablement réglementé, conduit à des résultats exacts.

VU, BON A IMPRIMER :

Vu : *Le Doyen,*

Le Président,

C. SIGALAS.

J. GOLSE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Bordeaux, le 9 novembre 1931.

Le Recteur de l'Académie,

F. DUMAS.

BIBLIOGRAPHIE

1. NAMIAS. — *Gaz. Chim. Ital.*, 1891 (2) 21, p. 361.
2. LABORDE. — *Ann. de chim. anal.*, 1898, p. 405.
3. PERSONNEL. — *Bull. de la soc. de chim. de France*, 1863, 5, p. 274.
4. DENIGÈS. — *Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, 1896, p. 106.
5. DENIGÈS. — *Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, 1896, p. 136.
6. DENIGÈS. — *Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, 1921, p. 145.
7. RUPP et LEHMANN. — *Arch. der Pharm.*, 1905, 243, p. 300.
8. ADANTI. — *Bolletino Chem. Pharm.*, 1916, p. 553.
9. KOLB et ARCHETTI. — *Chem. Zeitg.*, 1901, p. 21, 140.
10. SCHUYTEN. — *Chem. Zeitg.*, 1896, p. 239.
11. KOLB et FELDHOFFEN. — *Zeits. f. Angew. Chim.*, 1907, 20, p. 1977.
12. JANNASCH. — *Ber.*, 1898, 31, p. 2377.
13. JOLLES. — *Zeits. f. Analyt. Chim.*, 1900, 39, p. 230.
14. OPPENHEIM. — *Zeits. f. Analyt. Chem.*, 1903, 41, p. 431.
15. SCHUMACHER et JUNG. — *Zeits. f. Analyt. Chem.*, 1900, 39, p. 12.
16. SALKOWSKI. — *Zeits. f. Physiol. Chem.*, 1911 (6), 42, p. 387.
17. FABRE. — *Journ. de pharm. et de chim.*, 1920 (7), 22, p. 81.
18. HOWARD-BERNARD. — *Pharm. Journ.*, 1904, p. 88.
19. BENNET. — *Pharm. Journ.*, 1900, p. 11.
20. MOSER et NIESSNER. — *Zeits. f. Analyt. Chem.*, 1924, 64, p. 240.
21. ROSENDAHL. — *Chem. Zeitg.*, 1926, p. 73.
22. ROSE. — *Pogg.*, 1860, 110, p. 529 et p. 546.
23. FRANÇOIS et Mlle SEGUIN. — *Journ. pharm. et chim.*, 1930 (8), 11, p. 193.

24. VANINO et TREUBERT. — *Ber.*, 1897, 30, p. 1999 et 2808.
25. CATTELAIN. — *Journ. de pharm. et de chim.*, 1930 (8), 11, p. 580.
26. LABAT. — *Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, 1906, p. 164.
27. FARUP. — *Arch. f. Exp. Pathol. und Ther.*, 44, p. 164.
28. FRANÇOIS. — *Journ. de pharm. et de chim.*, 1918 (7), 18, p. 129.
— *Journ. de pharm. et de chim.*, 1920 (7), 21, p. 85.
29. MULLER. — *Bull. de la Soc. de chim. de France*, 1907 (4), 1, p. 1169.
30. FRESENIUS. — *Traité d'analyse quantitative*, 1909, 1, p. 363.
31. FLEURY et MARQUE. — *Journ. de pharm. et de chim.*, 1929 (8), 10, p. 241.
32. CAVAZZI. — *Gaz. Chim. Ital.*, 1911 (2), 41, p. 374.
33. BERNIER et PÉRON. — *Journ. de pharm. et de chim.*, 1911 (7), 3, p. 242.
34. PEAN DE SAINT-GILLES. — *C. R. Acad. des sciences*, 1858, XLVI, p. 626.
35. LONGI et BONAVIA. — *Gaz. Chim. Ital.*, 1898 (1), 28, p. 325.
36. BEAUBIGNY et RIVALS. — *C. R. Acad. des sciences*, 1903, CXXXVII, p. 929.
37. DUPRÉ (A. et F.). — *Ann. der Pharm.*, 1853, 94, p. 365.
38. ANDREWS. — *Zeits. f. Anorg. Chem.*, 1903, 36, p. 77.
39. BUGARSKY et HORVATCH. — *Zeits. f. Anorg. Chem.*, 1909, 63, p. 184.
40. SCHULEK. — *Zeits. f. Analyt. Chem.*, 1925, 66, p. 161.
41. VIEBOCK. — *Pharm. Monatshefte*, 1929, p. 59.
42. DENIGÈS, CHELLE et LABAT. — *Précis de chim. anal.*, 1930, 1, p. 54.
43. MEILLÈRE. — *Ann. de chim. analyt.*, 1915, p. 17.
44. VITTE. — Thèse doctorat pharm. de Bordeaux, 1930, p. 40.
45. GOLSE. — *Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, 1928, p. 231.
46. VITTE. — Thèse doctorat en pharmacie de Bordeaux, 1930, p. 37.
47. — Thèse doctorat en pharmacie de Bordeaux, 1930, p. 39.
48. MERGET. — *Le mercure, action physiologique, toxicologique et thérapeutique* (Bordeaux), Lib. Féret, 1894.

49. VITTE. — Thèse doctorat en pharmacie de Bordeaux, 1930, p. 29.
50. DENIGÈS. — *Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, 1930, p. 207.
51. GOLSE. — *Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, 1928, p. 206.
52. SPACU et SUCIU. — *Zeits. f. Analyt. Chem.*, 1929, 77, p. 334, et 78, p. 244.
53. FRANÇOIS et BLANC. — *Bull. de la Soc. de chim. de France*, 1922 (4), 31, p. 1208, et 1304.
54. MARICQ. — *Bull. de la Soc. de chim. de Belgique*, 1929, 11, p. 265.
-

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	9
 CHAPITRE PREMIER. — <i>Etude de la réduction des sels de mercure.</i>	
<i>Application au dosage de petites quantités de ce métal.....</i>	12
Réduction au moyen du formol	13
Application au dosage volumétrique du mercure.....	18
Réduction au moyen de l'eau oxygénée	19
Application au dosage du mercure	21
Réduction au moyen du chlorure d'étain-II	21
Application au dosage du mercure	23
Réduction au moyen de l'acide hypophosphoreux	23
Application au dosage du mercure.....	29
 CHAPITRE II. — <i>Méthodes de dosage de petites quantités de mercure basées sur la dissolution du métal sous forme d'iodure de mercure-II et sur la transformation de l'iode en iodate.....</i>	
I. — Méthodes de dosage des iodures basées sur leur transformation préalable en iodates	30
II. — Application des précédentes méthodes de dosage des iodures à celui du mercure amené sous forme d'iodure de mercure-II	31
III. — Application des précédentes méthodes de dosage des iodures à celui du mercure amené sous forme d'iodure de mercure-II	36
 CHAPITRE III. — <i>Dosage de petites quantités de mercure en solutions aqueuses très diluées. Application à l'analyse toxicologique.</i>	
I. — Précipitation du mercure	43
II. — Dosage du mercure	47
III. — Application au dosage du mercure dans les liquides et tissus biologiques	49
 CHAPITRE IV. — <i>Méthode diaphanométrie applicable à la recherche et à l'évaluation de très petites quantités de mercure. Application à l'analyse toxicologique</i>	
I. — Recherche et évaluation directes de très petites quantités de mercure	53
II. — Cas de grandes dilutions	59
III. — Cas de grandes dilutions	60
CONCLUSIONS	66
BIBLIOGRAPHIE	70

